TOME 19 — N° 2 — FÉVRIER 1958

LE JOURNAL DE PHYSIQUE

ET

LE RADIUM

MESURES SUR LA VARIATION DU CHAMP COERCITIF EN FONCTION DE L'ANGLE DANS DES COUCHES EN NICKEL CONDENSÉES DANS LE VIDE

Par A. VAN ITTERBEEK et A. DUPRÉ [1],
Institut des Basses Températures et de Physique Appliquée, Louvain (Belgique).

Résumé. — Le champ coercitif des lames de nickel et de cobalt, obtenues par évaporation dans le vide, a été mesuré, en utilisant la méthode de la variation de la résistance électrique dans un champ magnétique. Une description de l'appareil pour l'évaporation est donnée. L'épaisseur des couches est déterminée par la méthode optique.

Le champ coercitif en fonction de l'angle φ entre la normale au plan de la couche et la direction du champ magnétique varie approximativement comme $A + B/\sin\varphi$ pour des valeurs de $\varphi > 10°$. La variation du champ coercitif en fonction de la température peut être représentée par la formule $H_c = A\, e^{-B\sqrt{T}}$, pour des valeurs de $T < 100°$ abs.

Abstract. — The coercive force of evaporated nickel- and cobalt layers has been determined by means of magnetoresistance measurements. A description of the evaporation apparatus is given. The thickness of the layers is determined by an optical method.

The coercive force as a function of the angle φ between the normal to the plane of the film and the direction of the magnetic field behaves approximately like $A + B/\sin\varphi$ for $\varphi > 10°$.

The change of the coercive force as a function of temperature can be written as $H_c = Ae^{-B\sqrt{T}}$ for $T < 100°$ abs.

1. **Introduction.** — Continuant nos recherches antérieures sur les propriétés électromagnétiques des lames minces condensées dans le vide nous avons étudié à présent la variation du champ coercitif en fonction de la direction du champ magnétique par rapport au plan du support de la couche. En outre nous avons mesuré la variation du champ coercitif en fonction de la température pour le cas où le champ magnétique extérieur est parallèle à la direction du courant.

La méthode expérimentale utilisée est basée sur la détermination indirecte du champ coercitif en observant la variation de la résistance électrique de la lame en fonction du champ magnétique. Cette méthode fut développée antérieurement par l'un d'entre nous en 1952 [1].

2. **Méthode et dispositif expérimental.** — *a*) APPAREIL POUR LA FORMATION DES COUCHES. — Comme nous avons dit dans l'introduction les couches sont faites dans un vide supérieur à 10^{-6} mm Hg, sur un support en verre dont les deux extrémités sont munies d'une peinture d'argent pour établir les contacts pour les mesures de résistivité. L'évaporation se fait lentement à partir d'une lamelle en nickel d'environ 0,1 mm d'épaisseur, de 2 mm de largeur, et de $\pm$ 3 cm de longueur. Cette lamelle est obtenue par laminage d'une feuille de nickel spectrographiquement pur provenant de Johnson Matthey de Londres. Après laminage un filament est coupé de la feuille. Le support de la couche en verre coupé de plaques photographiques est lavé d'abord pendant plusieurs heures dans une solution d'eau savonnée chauffée. Après cette première opération la couche est chauffée dans un four électrique jusque 600 °C.

L'évaporation se fait en chauffant le métal au moyen d'un courant réglable d'environ 7 amp. Avant de faire le dépôt définitif nous faisons une évaporation préliminaire sans que le support soit soumis au bombardement des atomes de nickel. Pour cela le support est suspendu au moyen des deux fils conducteurs à une espèce de poulie tournante dans un rodage. Ce système a déjà été utilisé

(1) Aspirant du Fonds National Belge de la Recherche Scientifique.

antérieurement lors de nos expériences sur les propriétés des couches supraconductrices [2]. Il permet de transporter les couches après leur formation

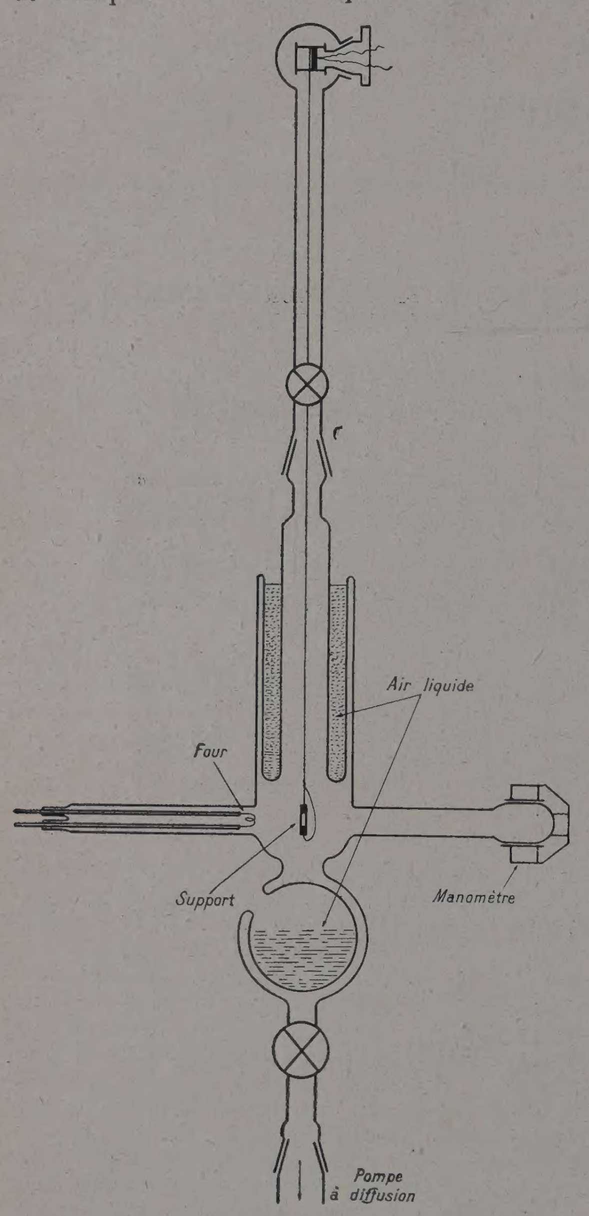


Fig. 1. — Appareil pour l'évaporation du nickel.

vers le cryostat sans entrer en contact avec l'air afin d'éliminer toute oxydation. L'appareil utilisé pour l'évaporation est construit complètement en verre de pyrex et il est représenté dans la figure 1.

Comme on s'en aperçoit il est construit de la sorte qu'une grande partie de la surface entre en contact direct avec de l'air liquide, ce qui augmente encore le degré du vide.

b) Mesures électriques. Aimants. — Comme on a à faire à des résistances de valeurs suffisamment grandes (de l'ordre d'une centaine d'ohms), les mesures peuvent s'effectuer au moyen d'un pont de Wheatstone. Nous utilisons un pont de bonne qualité construit par la firme Bleeker d'Utrecht. Les variations de la résistance sous l'action du champ magnétique sont lues directement sur le galvanomètre Kipp (type Kc) de sensibilité 10^{-9} amp/mm.

Les mesures magnétiques transversales (champ magnétique perpendiculaire à la direction du courant) sont faites dans un électro-aimant du type Weiss. Cet électro-aimant est gradué sur son socle de sorte que l'angle que fait la normale à la surface du dépôt avec la direction du champ soit facilement variable et puisse être mesurée à 1° près.

Les mesures dans un champ longitudinal (parallèle au courant) sont faites dans une solénoïde refroidie au moyen d'un circuit d'eau et qui permet d'atteindre des champs jusque 6 000 œrsted.

c) Détermination de l'épaisseur de la couche. — Pour cela nous utilisons la méthode des interférences optiques indiquée par Tolansky [3]. Dans la figure 2 est illustré un exemple d'interférences produites sur un dépôt de cobalt.

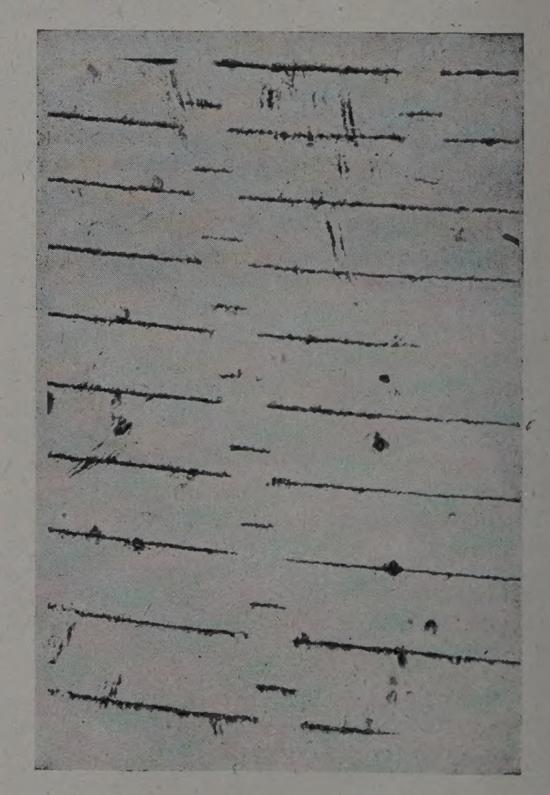


Fig. 2. — Photo d'interférences multiples d'après la méthode de Tolansky pour une couche de cobalt.

3. **Résultats expérimentaux.** — I. ÉTUDE SUR L'INFLUENCE DE LA DIRECTION DU CHAMP. — Dans la suite nous appellerons φ l'angle entre la normale

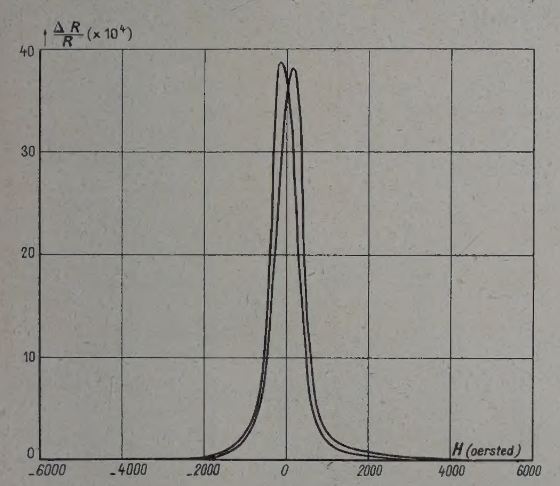


Fig. 3*a*. — $\Delta R/R$ en fonction de l'intensité du champ pour $\varphi = 0$ et $T = 4.2°$ abs. (film n° 1).

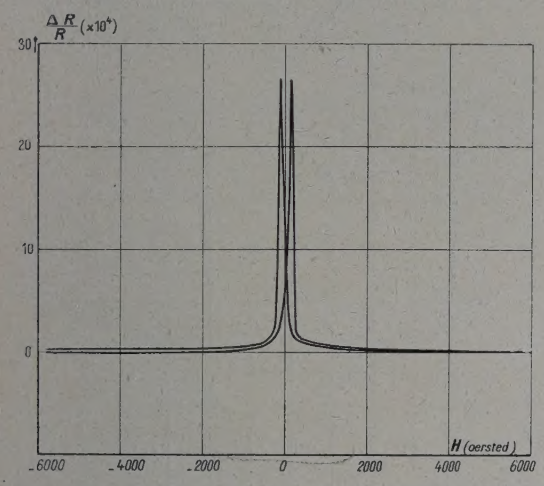


Fig. 3*b*. — $\Delta R/R$ en fonction de l'intensité du champ pour $\varphi = \pi/2$ et $T = 4.2°$ abs. (film n° 1).

au plan de la couche et la direction du champ magnétique. Dans les figures 3*a*, 3*b*, 4*a*, *b*, *c*, *d* sont indiquées, à titre d'exemple, des mesures faites sur la variation de la résistance électrique dans des couches de nickel en fonction de l'intensité du champ respectivement aux points d'ébullition de l'hélium, de l'hydrogène et de l'azote liquide aux deux valeurs de l'angle : $\varphi = 0$ et $\varphi = \pi/2$.

Les grandeurs caractéristiques des films correspondants aux figures 3 et 4 sont données dans le tableau I.

Les valeurs pour H_c sont déduites des variations de $\Delta R/R$ en fonction du champ en prenant les valeurs pour H correspondant au minimum (cas longitudinal) et au maximum (cas transversal) de la courbe. Dans les figures 5*a*, 5*b* et 6 sont repré-

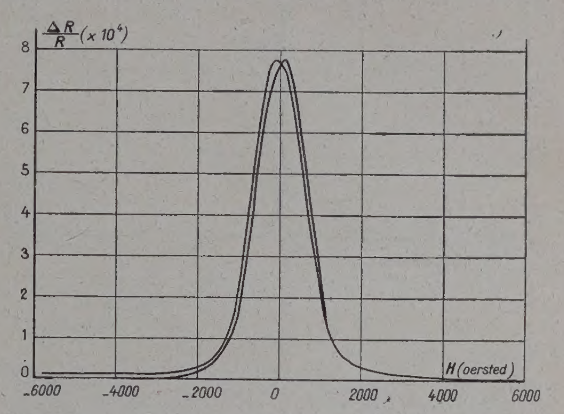


Fig. 4*a*. — $\Delta R/R$ en fonction de l'intensité du champ pour $\varphi = 0$ et $T = 20.4°$ abs. (film n° 2).

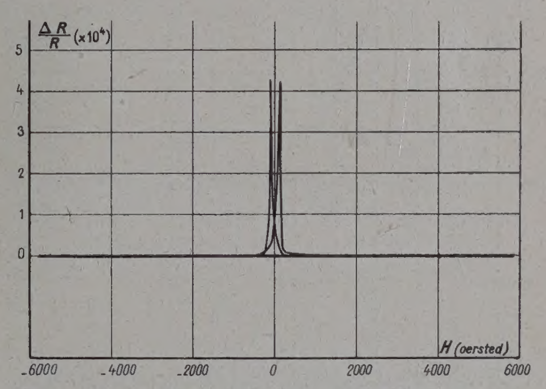


Fig. 4*b*. — $\Delta R/R$ en fonction de l'intensité du champ pour $\varphi = \pi/2$ et $T = 20.4°$ abs. (film n° 2).

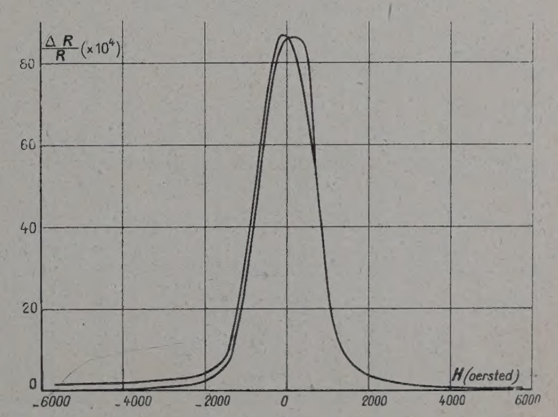


Fig. 4*c*. — $\Delta R/R$ en fonction de l'intensité du champ pour $\varphi = 0$ et $T = 77.3°$ abs. (film n° 2).

sentées les valeurs de H_c en fonction de l'angle respectivement aux températures d'ébullition de

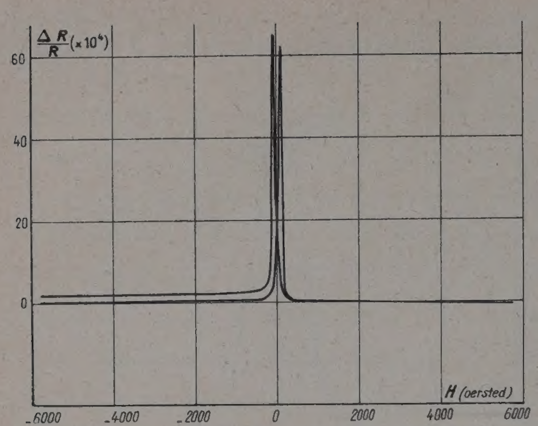


FIG. 4d. — $\Delta R/R$ en fonction de l'intensité du champ pour $\varphi = \pi/2$ et $T = 77.3°$ abs. (film n° 2).

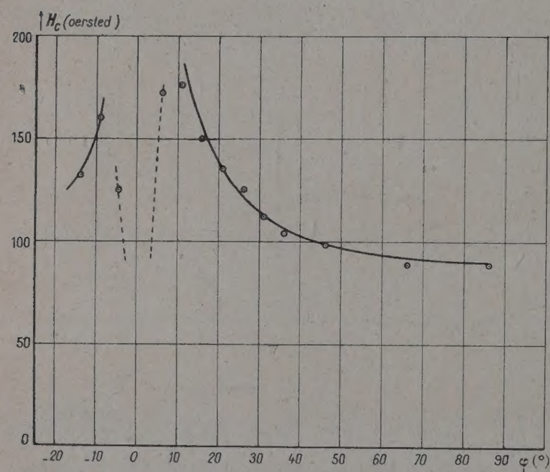


FIG. 5a. — H_c en fonction de l'angle pour le film n° 2 à 77.3° abs.

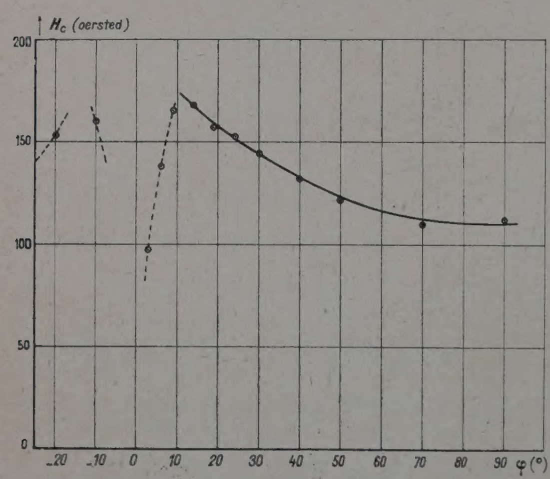


FIG. 5b. — H_c en fonction de l'angle pour le film n° 2 à 20.4° abs.

l'azote, de l'hydrogène et de l'hélium liquide pour les films n° 1 et 2.

Nous avons constaté qu'à première vue on peut satisfaire à la courbe expérimentale au moyen

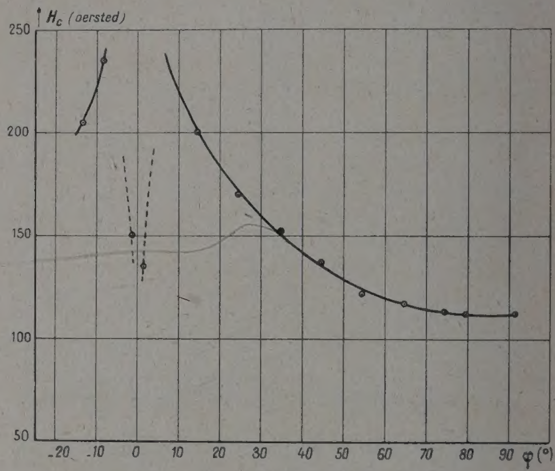


FIG. 6. — H_c en fonction de l'angle pour le film n° 1 à 4.2° abs.

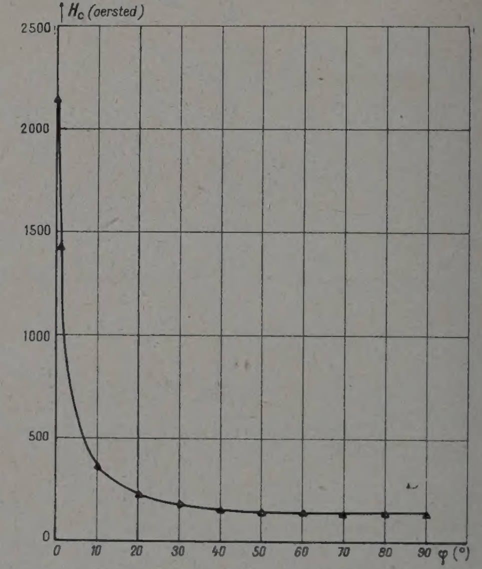


FIG. 7. — Variation de H_c en fonction de l'angle dans une couche de cobalt à 20.4° abs (film n° 5).

d'une fonction de la forme $H_c = A + B/\sin\varphi$ pour $\varphi > \pm 10°$. Pour $\varphi < 10°$ on trouve une variation plus rapide en passant par un maximum très aigu pour $\varphi = \pm 10°$.

Nous avons fait également des mesures sur quelques couches en cobalt en fonction de l'angle. Un exemple de ce genre de mesures est indiqué dans la figure 7. Les valeurs caractéristiques pour

cette couche sont indiquées dans le tableau I. On peut observer que la forme de la courbe s'écarte assez fortement de celle obtenue pour les couches de nickel. Il y a une branche de la courbe qui manque.

II. Variation du champ coercitif dans un champ longitudinal. — Dans le tableau I sont indiquées les valeurs du champ H_c déterminées aux

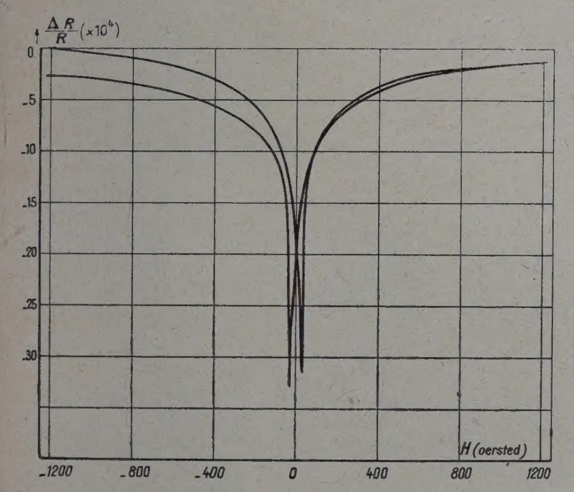


Fig. 8*a*. — $\Delta R/R$ en fonction de H longitudinal à 77.3 °K (film n° 4).

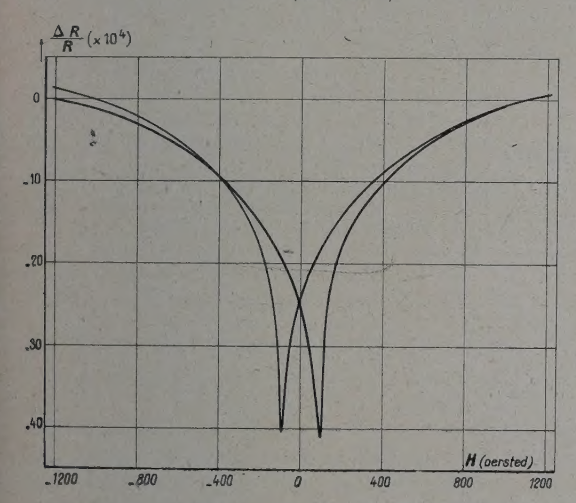


Fig. 8*b*. — $\Delta R/R$ en fonction de H longitudinal à 4.2 °K (film n° 3).

différentes températures. Dans les figures 8*a* et 8*b* nous avons dessiné à titre d'exemple les variations de $\Delta R/R$ en fonction de l'intensité du champ longitudinal pour deux couches en nickel.

Dans la figure 9 nous avons tracé les valeurs de H_c en fonction de la température pour les films n° 3 et 4. Dans la figure 10 nous avons dessiné

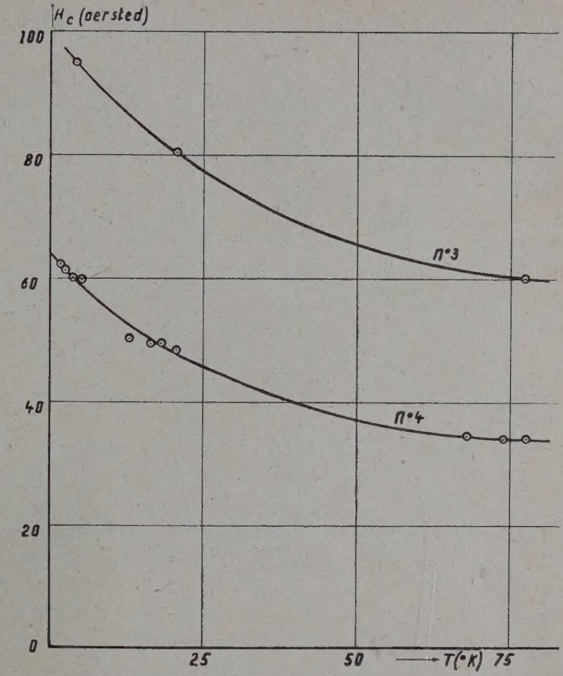


Fig. 9 — H_c en fonction de la température (films n° 3 et 4).

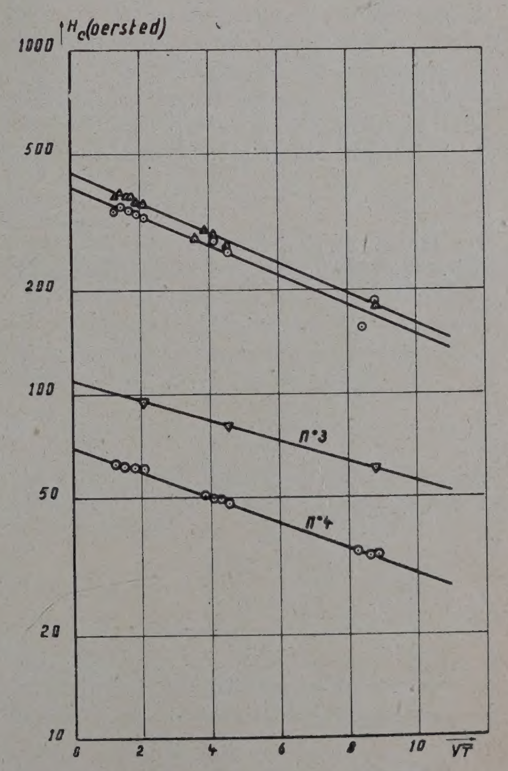


Fig. 10. — log H_c en fonction de $\sqrt{T}$.

TABLEAU I

FILM N°	T °K	R Ω	ÉPAISSEUR ANGSTRÖM	H_c TRANSVERSAL PARALLÈLE ŒRSTED	H_c LONGITUDINAL ŒRSTED
1	293	93,3	120		
nickel	4,2	75,7		112	
2	293	60,0	150		
nickel	77,3	46,3		89	
	20,4	44,7		112	
3	293	72,2	± 125		12,6
nickel	77,3	60,6			60,1
	20,4	57,9			80,5
	4,2	57,3			95,0
4	293	125,4	130		9,5
nickel	77,3	99,0			34,0
	73,6	100,1			33,8
	67,7	99,8			34,5
	20,4	97,2			48,5
	17,9				49,6
	16,4				49,6
	14,8				50,4
	4,21	98,0			60,6
	3,15				60,7
	2,30				61,6
	1,57				62,3
5	293	112	± 200		
cobalt	20,4	91,6		140	

log H_c en fonction de $\sqrt{T}$. On s'aperçoit qu'on trouve une ligne droite de sorte qu'on puisse écrire $H_c = A\ e^{-B\sqrt{T}}$.

Dans cette figure nous avons également dessiné la variation de log H_c en fonction de $\sqrt{T}$ pour deux autres films en nickel, qui furent condensés dans un vide non parfait, ce qui fait que les valeurs de H_c sont sensiblement plus élevées. On constate qu'on trouve également approximativement des lignes droites.

A la fin de cet article nous tenons à remercier le Fonds National de la Recherche Scientifique ainsi que l'Union Minière du Haut Katanque pour leur aide financière au cours de ces expériences.

Manuscrit reçu le 20 décembre 1957.

BIBLIOGRAPHIE

[1] Van Itterbeek (A.), Lambeir (R.), Franken (B.), Van den Berg (G. J.) et Lockhorst (D. A.), *Physica*, 1952, **13**, 137.

[2] Van Itterbeek (A.), *J. Physique Rad.* ,1956, **17**, 241.

[3] Tolansky (S.), Multiple Beam Interferometry of Surface and Films, Oxford University Press, 1948.

INTERACTION DU CHAMP VECTORIEL GÉNÉRAL AVEC CHAMP ÉLECTROMAGNÉTIQUE ET COMPARAISON AU CHAMP DE SPIN MAXIMUM 1 DE LA THÉORIE DE FUSION

Par K. H. TZOU,
Institut Henri-Poincaré, Paris.

Résumé. — En l'absence de champ extérieur, les états de spin 1 et 0 ne sont soumis à aucune interaction mutuelle au sein du champ vectoriel général comme au sein du champ de spin maximum 1 de la théorie de fusion. L'interaction avec un champ électromagnétique met explicitement en évidence l'interférence des deux états de spin du premier champ, tandis que les états de spin du second restent toujours indépendants sans interférence mutuelle. L'interaction électromagnétique montre donc clairement la différence physique des deux champs en ce qui concerne leur structure interne à l'égard des états de spin.

Abstract. — In the absence of external fields, the spin states 1 and 0 have no mutual interaction in the case of the general vector field as in the case of the field of maximum spin 1 of the fusion theory. The interaction with an electromagnetic field puts explicitly in evidence the interference effect of the two spin states of the first field, while the spin states of the second remain always independent with no mutual interference. The electromagnetic interaction shows therefore clearly the physical difference between the two fields as concerning their internal structure with regard to spin states.

Introduction. — Nous avons montré qu'il y a deux modes différents pour construire, dans la formulation matricielle, une théorie générale des spins 1 et 0, théorie qui incorpore les deux spins dans une seule représentation [1], [2] (1). Il y a d'abord la théorie de fusion de M. L. de Broglie [3], où les deux spins sont mis ensemble sans interférence. Le champ vectoriel sans condition supplémentaire constitue une nouvelle voie d'une telle théorie générale, mais les deux spins y sont superposés avec une certaine interférence entre eux. En l'absence de champ extérieur, cette interférence ne donne aucun effet observable, de sorte que les deux états de spin n'ont pas d'interaction mutuelle. La différence des deux théories se manifeste dans les règles algébriques auxquelles doivent obéir les matrices non commutatives [2].

Pour voir plus clairement la différence des deux théories au point de vue physique, nous devons introduire des interactions. Les interactions du champ de spin maximum 1 avec un champ spinoriel de Dirac ont été étudiées par M. A. Klein [4], qui a démontré que les spins 1 et 0 sont soumis à des interactions séparées avec le champ spinoriel mais non à aucune interaction mutuelle. La situation est tout à fait pareille dans le cas du champ vectoriel en ce qui concerne les interactions avec champ spinoriel [5]. L'absence d'interaction entre les deux états de spin est ici due au fait que les couplages avec champ spinoriel sont tous linéaires en les variables du champ de spin maximum 1 ou en celles du champ vectoriel.

(1) Ultérieurement nous désignerons l'article [2] par I. Les équations dans cet article seront citées avec l'indication I, par exemple (I-15).

Les interactions avec champ électromagnétique sont bilinéaires en ces variables. Elles peuvent, de ce fait, mettre en évidence l'interférence des spins 1 et 0 au sein du champ vectoriel, c'est-à-dire qu'elles mettent en interaction mutuelle les deux spins par l'intermédiaire du champ électromagnétique. Mais dans le cas du champ de spin maximum 1, au contraire, les états de spin 1 et 0 sont toujours complètement séparés sans interférence même en présence d'un champ électromagnétique. Nous examinerons ce problème dans la formulation matricielle [2], ce qui facilitera la comparaison des deux champs.

Champ vectoriel. — Nous partons des équations d'ondes (I-2) et nous introduisons l'interaction électromagnétique selon le procédé conventionnel en remplaçant les opérateurs ∂_λ par des opérateurs correspondants invariants de jauge

$$\mathcal{D}_\lambda = \partial_\lambda - \frac{ie}{\hbar c} a_\lambda,$$

a_λ étant le vecteur potentiel du champ électromagnétique. Les équations du champ vectoriel (A_λ) sont maintenant

$$\left.\begin{aligned} \mathcal{D}_\lambda A_\lambda - \varkappa X &= 0, \\ \mathcal{D}_\lambda A_\rho - \mathcal{D}_\rho A_\lambda - \varkappa F_{\lambda\rho} &= 0, \\ \mathcal{D}_\lambda F_{\lambda\rho} - \mathcal{D}_\rho X - \varkappa A_\rho &= 0. \end{aligned}\right\} \quad (1)$$

Définissons φ, Λ_λ, $\overline{\varphi}$ et θ encore d'après (I-3), (I-5), (I-8) et (I-9). Les équations d'ondes matricielles du champ vectoriel s'écrivent alors

$$\Lambda_\lambda \mathcal{D}_\lambda \varphi + \varkappa \varphi = 0, \quad (2)$$

$$\mathcal{D}^*_\lambda \overline{\varphi} \Lambda_\lambda - \varkappa \overline{\varphi} = 0. \quad (3)$$

Le lagrangien est dans ce cas

$$L = -\frac{\varkappa}{2}\,\bar{\varphi}(\Lambda_\lambda \varpi_\lambda\, \varphi + \varkappa\varphi) + \frac{\varkappa}{2}(\varpi^*_\lambda\, \bar{\varphi}\, \Lambda_\lambda - \varkappa\bar{\varphi})\varphi. \quad (4)$$

Puis le vecteur densité de courant-charge et le tenseur densité d'énergie-impulsion sont

$$J_\lambda = \frac{ie\varkappa}{\hbar}\,\bar{\varphi}\,\Lambda_\lambda\,\varphi, \quad (5)$$

$$T_{\lambda\rho} = \frac{\varkappa}{2}(\bar{\varphi}\,\Lambda_\lambda\,\varpi_\rho\,\varphi - \varpi^*_\rho\;\bar{\varphi}\,\Lambda_\lambda\,\varphi). \quad (6)$$

Pour voir de quelle façon les états de spin 1 et 0 interfèrent au sein du champ vectoriel en présence d'un champ électromagnétique, on doit procéder à la décomposition explicite des deux états de spin. Cette décomposition s'effectue encore selon (I-14), (I-19) et (I-21), c'est-à-dire

$$\left.\begin{aligned} \Lambda_\lambda &= \Lambda^{(1)}_\lambda + \Lambda^{(0)}_\lambda, \\ \varphi &= \varphi^{(1)} + \varphi^{(0)}, \\ \bar{\varphi} &= \overline{\varphi^{(1)}} + \overline{\varphi^{(0)}}. \end{aligned}\right\} \quad (7)$$

Dans ce cas, l'équation d'ondes (2) devient

$$(\Lambda^{(1)}_\lambda \varpi_\lambda + \varkappa)\,\varphi^{(1)} + (\Lambda^{(0)}_\lambda \varpi_\lambda + \varkappa)\,\varphi^{(0)} + \Lambda^{(0)}_\lambda \varpi_\lambda\,\varphi^{(1)} + \Lambda^{(1)}_\lambda \varpi_\lambda\,\varphi^{(0)} = 0. \quad (8)$$

Ici, à la différence du cas d'un champ libre, cette équation ne peut pas se décomposer en quatre équations compatibles comme (I-23) et (I-24). L'équation (8) ne peut se décomposer qu'en deux équations compatibles suivantes :

$$\left.\begin{aligned} (\Lambda^{(1)}_\lambda \varpi_\lambda + \varkappa)\varphi^{(1)} + \Lambda^{(1)}_\lambda \varpi_\lambda\,\varphi^{(0)} &= 0, \\ (\Lambda^{(0)}_\lambda \varpi_\lambda + \varkappa)\varphi^{(0)} + \Lambda^{(0)}_\lambda \varpi_\lambda\,\varphi^{(1)} &= 0, \end{aligned}\right\} \quad (9)$$

ou bien

$$\Lambda^{(1)}_\lambda \varpi_\lambda\,\varphi + \varkappa\varphi^{(1)} = 0, \quad (10)$$

$$\Lambda^{(0)}_\lambda \varpi_\lambda\,\varphi + \varkappa\varphi^{(0)} = 0. \quad (11)$$

De même, nous tirons de l'équation (3),

$$\varpi^*_\lambda\,\bar{\varphi}\,\Lambda^{(1)}_\lambda - \varkappa\,\overline{\varphi^{(1)}} = 0, \quad (12)$$

$$\varpi^*_\lambda\,\bar{\varphi}\,\Lambda^{(0)}_\lambda - \varkappa\,\overline{\varphi^{(0)}} = 0. \quad (13)$$

Les équations (10)-(13) peuvent être regardées comme définitions de $\varphi^{(1)}$, $\varphi^{(0)}$, $\overline{\varphi^{(1)}}$ et $\overline{\varphi^{(0)}}$. Les équations (9) montrent clairement l'interférence des états de spin 1 et 0.

Quant à la décomposition de J_λ et $T_{\lambda\rho}$, la même méthode de calcul que celle de I nous donne des résultats semblables :

$$J_\lambda = J'^{(1)}_\lambda + J'^{(0)}_\lambda + c\,\partial_\rho\,M_{\rho\lambda}, \quad (14)$$

$$J'^{(s)}_\lambda = \frac{ie\varkappa}{\hbar}\,\overline{\varphi^{(s)}}\,\Lambda^{(s)}_\lambda\,\varphi^{(s)}, \qquad (s = 1, 0)$$

$$M_{\lambda\rho} = \frac{ie}{\hbar c}\,(\overline{\varphi^{(1)}}\,\Lambda^{(1)}_\lambda\,\Lambda^{(0)}_\rho\,\varphi^{(0)} - \overline{\varphi^{(0)}}\,\Lambda^{(0)}_\lambda\,\Lambda^{(1)}_\rho\,\varphi^{(1)})\;;$$

et

$$T_{\lambda\rho} = T'^{(1)}_{\lambda\rho} + T'^{(0)}_{\lambda\rho} - \varkappa^{-1}\,\partial_\mu\,W_{\mu\lambda\rho} \quad (15)$$

$$T'^{(s)}_{\lambda\rho} = \frac{\varkappa}{2}(\overline{\varphi^{(s)}}\,\Lambda^{(s)}_\lambda\,\varpi_\rho\,\varphi^{(s)} - \varpi^*_\rho\,\overline{\varphi^{(s)}}\,\Lambda^{(s)}_\lambda\,\varphi^{(s)}),$$

$$W_{\mu\lambda\rho} = \frac{1}{2}(\overline{\varphi^{(1)}}\,\Lambda^{(1)}_\lambda\,\Lambda^{(0)}_\mu\,\varpi_\rho\,\varphi^{(0)} - \varpi^*_\rho\,\overline{\varphi^{(1)}}\,\Lambda^{(1)}_\lambda\,\Lambda^{(0)}_\mu\,\varphi^{(0)} + \overline{\varphi^{(0)}}\,\Lambda^{(0)}_\lambda\,\Lambda^{(1)}_\mu\,\varpi_\rho\,\varphi^{(1)} - \varpi^*_\rho\,\overline{\varphi^{(0)}}\,\Lambda^{(0)}_\lambda\,\Lambda^{(1)}_\mu\,\varphi^{(1)}).$$

Il est évident que, d'après (14) et (15), la charge et l'énergie-impulsion totales sont

$$\int_\sigma J_\lambda\;\mathrm{d}\sigma_\lambda = \int_\sigma J'^{(1)}_\lambda\,\mathrm{d}\sigma_\lambda + \int_\sigma J'^{(0)}_\lambda\,\mathrm{d}\sigma_\lambda, \quad (16)$$

$$\int_\sigma T_{\lambda\rho}\,\mathrm{d}\sigma_\lambda = \int_\sigma T'^{(1)}_{\lambda\rho}\,\mathrm{d}\sigma_\lambda + \int_\sigma T'^{(0)}_{\lambda\rho}\,\mathrm{d}\sigma_\lambda. \quad (17)$$

Il semble à première vue que, d'après (16) et (17), les états de spin 1 et 0 n'interfèrent pas même en présence d'un champ électromagnétique. Mais, en fait, on doit remarquer qu'à la différence du cas d'un champ libre, $\varphi^{(1)}$ et $\varphi^{(0)}$ ne sont pas exactement la fontion d'ondes de l'état de spin 1 et celle de l'état de spin 0, lorsqu'il y a un champ électromagnétique, car seuls $A^{(1)}_\lambda$ et $X^{(0)}$ doivent être considérés comme variables fondamentales des spins 1 et 0. Ainsi, $J'^{(1)}_\lambda$ et $J'^{(0)}_\lambda$ ne sont pas non plus exactement le courant-charge du spin 1 et celui du spin 0 ; et de même $T'^{(1)}_{\lambda\rho}$ et $T'^{(0)}_{\lambda\rho}$. D'après la représentation (I-15) des matrices $\Lambda^{(1)}_\lambda$ et $\Lambda^{(0)}_\lambda$, on tire d'abord, des équations (10) et (11),

$$X^{(1)} = 0, \qquad F^{(0)}_{\lambda\rho} = 0. \quad (18)$$

Puis l'équation (10) nous donne

$$\begin{aligned} 0 &= \varpi_\lambda\,A_\rho - \varpi_\rho\,A_\lambda - \varkappa\,F^{(1)}_{\lambda\rho} \\ &= \varpi_\lambda\,A^{(1)}_\rho - \varpi_\rho\,A^{(1)}_\lambda - \frac{ie}{\hbar c\,\varkappa}\,f_{\lambda\rho}\,X^{(0)} - \varkappa\,F^{(1)}_{\lambda\rho}. \end{aligned} \quad (19)$$

Ainsi $F^{(1)}_{\lambda\rho}$ n'est pas défini uniquement par $A^{(1)}_\lambda$, mais il dépend aussi de $X^{(0)}$. Comme on doit prendre $A^{(1)}_\lambda$ et $X^{(0)}$ pour les variables fondamentales des spins 1 et 0 respectivement, $\varphi^{(1)}$ et $\varphi^{(0)}$ sont donc en réalité des mélanges des états de spin 1 et 0. Alors $J'^{(1)}_\lambda$, $J'^{(0)}_\lambda$, $T'^{(1)}_{\lambda\rho}$ et $T'^{(0)}_{\lambda\rho}$ contiennent tous des termes non nuls représentant l'interaction mutuelle ou l'interférence des deux états de spin. On démontre que, exprimées en $A^{(1)}_\lambda$ et $X^{(0)}$, les grandeurs J_λ et $T_{\lambda\rho}$ ont bien les mêmes expressions que celles que nous avons déduites dans la formulation ondulatoire [5], expressions qui mettent en évidence l'interférence des deux états de spin par l'intermédiaire du champ électromagnétique.

Ainsi, bien que l'interférence des états de spin 1 et 0, au sein du champ vectoriel, ne donne aucun effet observable en cas d'absence de champ extérieur ou en cas d'interaction avec un champ spinoriel, elle engendre des effets physiques non nuls en présence d'un champ électromagnétique. Nous en avons d'ailleurs étudié quelques-uns à une autre occasion [5].

Champ de spin maximum 1. — En l'absence de champ extérieur, nous avons démontré dans I que le champ de spin maximum 1 de la théorie de fusion peut s'exprimer dans une formulation purement matricielle à 16 composantes avec les équations d'ondes (I-43). Quand il y a un champ électromagnétique, on a évidemment (voir I)

$$\left.\begin{aligned} \Gamma'_\lambda \mathcal{D}_\lambda \Psi' + \varkappa \Psi' = 0, \\ \mathcal{D}^*_\lambda \overline{\Psi'} \Gamma'_\lambda - \varkappa \overline{\Psi'} = 0, \end{aligned}\right\} \qquad (20)$$

où Γ'_λ sont des matrices 16-16 données par (I-44).

Nous avons démontré dans I que, en l'absence de champ extérieur, la décomposition des états de spin 1 et 0 du champ de spin maximum 1 s'effectue à l'aide d'une simple transformation unitaire, celle définie par (I-45) et (I-46). Il est facile de voir que cette même transformation décompose complètement les états de spin de ce champ également en présence de l'interaction électromagnétique. En effet, d'après (I-45) et (I-46), la première équation d'ondes de (20) se décompose en trois équations suivantes :

$$\left.\begin{aligned} \beta^{(1)}_\lambda \mathcal{D}_\lambda \psi^{(1)} + \varkappa \psi^{(1)} = 0, \\ \beta^{(0)}_\lambda \mathcal{D}_\lambda \psi^{(0)} + \varkappa \psi^{(0)} = 0, \\ \varkappa \chi = 0. \end{aligned}\right\} \qquad (21)$$

où $\psi^{(1)}$, $\psi^{(0)}$ et χ sont les fonctions d'ondes définies dans I. Cette décomposition montre que, à la différence du cas du champ vectoriel, l'interaction électromagnétique n'engendre aucune interférence entre les états de spin 1 et 0 au sein du champ de spin maximum 1. C'est aussi le cas des grandeurs bilinéaires, densités de grandeurs physiques de ce champ.

Si l'on prend pour les équations d'ondes, au lieu de celles de (20),

$$\left.\begin{aligned} \Gamma'_\lambda \mathcal{D}_\lambda \Psi' + \varkappa \Psi' + \frac{ie}{4\hbar c\ \varkappa} f_{\lambda\rho} \Sigma'_{\lambda\rho} \Psi' = 0, \\ \mathcal{D}^*_\lambda \overline{\Psi'} \Gamma'_\lambda - \varkappa \overline{\Psi'} - \frac{ie}{4\hbar c\ \varkappa} f_{\lambda\rho} \overline{\Psi'} \Sigma'_{\lambda\rho} = 0, \end{aligned}\right\} \qquad (22)$$

$$f_{\lambda\rho} = \partial_\lambda a_\rho - \partial_\rho a_\lambda,$$
$$\Sigma'_{\lambda\rho} = \Gamma'_\lambda \eta'_5 \Gamma'_\rho - \Gamma'_\rho \eta'_5 \Gamma'_\lambda,$$
$$\eta'_5 = \frac{1}{2}(\gamma_5 \times I - I \times \gamma_5), \qquad (\gamma_5 = \gamma_1 \gamma_2 \gamma_3 \gamma_4).$$

on démontre que les états de spin 1 et 0 du champ de spin maximum 1 seront soumis à des interactions mutuelles qui sont identiques à celles des états de spin 1 et 0 au sein du champ vectoriel.

Manuscrit reçu le 12 décembre 1957.

BIBLIOGRAPHIE

[1] Tzou (K. H.), *C. R. Acad. Sc.*, 1957, **244**, 2137.
[2] Tzou (K. H.), *J. Physique Rad.*, 1957, **18**, 619.
[3] Broglie (L. de), « Théorie générale des particules à spin (Méthode de fusion) » (2e édit., 1954, Gauthier-Villars, Paris).
[4] Klein (A.), *Phys. Rev.*, 1951, **82**, 639.
[5] Tzou (K. H.), *J. Physique Rad.*, 1954, **15**, 559 ; *Thèse*. Paris, février 1956 (Masson et Cie, Paris, 1957 ; ou *Ann. Physique*, 1957, **2**, 778.)

MÉCANIQUE STATISTIQUE DES MACROMOLÉCULES EN CHAINES DANS UN CHAMP DE VITESSES

Par ROGER CERF,

Faculté des Sciences de Strasbourg et Centre de Recherches sur les Macromolécules.

Résumé. — Exposé d'une théorie dont les résultats avaient été présentés de façon concise antérieurement. La viscosité interne est introduite à l'aide des coordonnées normales. La macromolécule est caractérisée par la masse moléculaire M, la viscosité intrinsèque à gradient nul $[\eta]_0$ et un coefficient de viscosité interne $\mathcal{F}$, constant dans une série de polymères homologues.

Les phénomènes de biréfringence d'écoulement et de viscosité non newtonienne sont expliqués de façon presque quantitative pour les molécules en chaînes souples en solutions diluées. Il apparaît que les mesures de viscosité dans le domaine non newtonien permettent d'obtenir aisément le coefficient $\mathcal{F}$.

Abstract. — This paper gives the details of a theory which has been published previously in a brief form. It introduces the internal viscosity by means of normal coordinates. The macromolecule is characterized by the molecular weight M, the intrinsic viscosity at zero gradient $[\eta]_0$ and the internal viscosity coefficient $\mathcal{F}$, which is constant for a series of homologous polymers.

Flow birefringence and non Newtonian viscosity data for flexible-chain molecules in dilute solutions are explained almost quantitatively by this theory. It appears that the coefficient $\mathcal{F}$ can be easily obtained from measurements of viscosity as a function of gradient.

1. Une des méthodes les plus fructueuses pour étudier les propriétés des macromolécules consiste à les disperser dans un liquide et à soumettre ce dernier à un champ de vitesses. La présence des macromolécules dans le liquide modifie les propriétés physiques, et ces modifications sont susceptibles de fournir de nombreux renseignements sur les particules dissoutes. On considère ici plus spécialement des macromolécules en chaînes linéaires.

On supposera que les solutions sont infiniment diluées ; dans ce cas chaque macromolécule perturbe le champ de vitesses comme si elle était seule.

La théorie se ramène à des problèmes de mécanique statistique pour l'étude desquels on dispose de toute une variété de modèles moléculaires, depuis les modèles simplifiés à l'extrême (haltère élastique [1], sphère élastique [2]), jusqu'au modèle en chapelet [3, 4]. Ce dernier, le plus perfectionné, consiste en une succession de petites sphères, en nombre égal à celui des chaînons, soumises aux lois macroscopiques du frottement visqueux.

La théorie du chapelet se heurte à des difficultés mathématiques qui sont encore restées insurmontables, et, de fait, les modèles simplifiés ont été jusqu'à ces dernières années les plus féconds. Néanmoins, ils sont insuffisants, pour des raisons évidentes, et c'est sur un modèle intermédiaire, le modèle à sous-chaînes gaussiennes, introduit en 1948 par Karguine et Slonimsky [5] et par Peterlin [6], que se concentrent à nouveau les efforts. La chaîne est ici subdivisée en N sous-chaînes, chacune contenant n chaînons. On suppose que les frottements du liquide sont localisés aux N points de jonction C_i des sous-chaînes ; autrement dit, on ne retient que une sur n des perles du chapelet. Parmi les travaux plus récents consacrés à ce modèle signalons ceux de Gotlieb et Volkenstein [7], de F. Bueche [8], et surtout le travail de Rouse [9] sur la dispersion de la viscosité.

L'intérêt du modèle est le suivant : puisque la molécule en chaîne est supposée contenir un grand nombre de chaînons, N et n peuvent être grands simultanément ; en particulier on peut choisir n assez grand ($n > 10$) pour que les distances entre les extrémités des sous-chaînes obéissent à la statistique gaussienne. Les calculs se simplifient alors considérablement, et l'on conserve néanmoins ce qui est une des caractéristiques d'une molécule en chaîne, à savoir la répétition d'un certain nombre d'unités identiques. De plus, les grandeurs macroscopiques sont dans une large mesure indépendantes du choix du nombre N, ainsi que l'a montré Rouse pour la dispersion de la viscosité ; par conséquent l'arbitraire du découpage en sous-chaînes n'affecte pas les résultats.

Je me suis alors attaché à introduire dans la théorie la dissipation d'énergie intra-moléculaire, dont les études à l'aide des modèles simples avaient montré la nécessité. Il a été possible ainsi de rendre compte d'un grand nombre de faits expérimentaux, d'une façon presque quantitative. Aussi suis-je tenté de croire que le modèle à sous-chaînes gaussiennes avec viscosité interne fournira un point de départ pour d'autres études. Complété par des charges électriques convenablement réparties, ce modèle doit permettre d'attaquer le problème du comportement des polyélectrolytes.

Le présent article complète mes récentes publications [10] et fournit des détails sur des questions qui n'étaient exposées que de façon succinte, principalement l'introduction de la viscosité interne et la résolution de l'équation de diffusion.

Dans ma première tentative de 1955 [10*a*] je considérais dans chaque sous-chaîne un frottement interne proportionnel à la vitesse de déformation relative des extrémités. La même année Van Beek [11] a présenté une hypothèse analogue, sans préciser toutefois qu'il faut considérer des vitesses de déformation. Je viens d'apprendre que Gotlieb et Volkenstein [7*b*] ont procédé comme Van Beek dès 1953.

Pourtant, ce qui était la première idée de quatre auteurs différents s'est révélé inadéquat. Pour rendre compte des résultats expérimentaux j'ai été obligé d'y renoncer, et d'introduire la viscosité interne d'une façon plus abstraite, à l'aide des coordonnées normales du système. C'est ce dernier point de vue, exposé brièvement en 1956 [10*e*], qui est développé ici.

Au début de cette recherche, j'avais calculé l'effet des interactions hydrodynamiques par une méthode approchée [10*c*, 10*d*], suffisante pour ce qui était mon but immédiat. Parallèlement, Zimm [12] a développé une méthode entièrement satisfaisante pour le traitement des interactions à l'approximation de Kirkwood-Riseman [4]. J'emploie ici la méthode de Zimm dans le calcul des interactions.

Pour ne pas allonger cet article je me suis limité au cas d'un champ de vitesses (à gradient constant) indépendant du temps. Mais, en fait, l'équation de diffusion est formulée en toute généralité, et le cas d'un champ de vitesses dépendant du temps peut être traité sans peine à partir des présentes considérations.

I. Équations fondamentales.

2. **Équations du mouvement.** — Le mouvement de chaque macromolécule est indépendant de celui des autres macromolécules, puisque l'on considère des solutions infiniment diluées. Dans une macromolécule, chaque centre de résistance C_i est soumis: *a*) au frottement du liquide environnant ; *b*) aux actions mécaniques exercées sur lui par la macromolécule à laquelle il appartient ; *c*) à la force de diffusion résultant du mouvement brownien.

Les forces d'inertie seront négligées. On écrira donc que pour chacun des $N + 1$ centres C_i la somme des trois forces précédentes est nulle. On obtiendra ainsi $3(N + 1)$ équations algébriques du mouvement.

On appellera $Oxyz$ des axes de référence de directions fixes. Les centres C_i seront numérotés de 0 à N, et leurs coordonnées seront désignées par x_i, y_i, z_i.

Écrivons l'équation du mouvement du point C_i projetée sur Ox. En appelant $F_{x,i}, F'_{x,i}, F''_{x,i}$ les projections sur Ox des trois forces envisagées ci-dessus on a :

$$F_{x,i} + F'_{x,i} + F''_{x,i} = 0. \qquad (1)$$

La force de frottement $F_{x,i}$ a l'expression suivante :

$$F_{x,i} = -f(\dot{x}_i - \dot{x}_{l,i}) \qquad (2)$$

où f désigne le coefficient de frottement et $\dot{x}_{l,i}$ la vitesse du liquide au point occupé par C_i. L'équation du mouvement s'écrit encore :

$$\dot{x}_i = \dot{x}_{l,i} + f^{-1}(F'_{x,i} + F''_{x,i}). \qquad (3)$$

On peut réduire à trois le nombre des équations en introduisant des vecteurs à $N + 1$ composantes, tels que

$$\boldsymbol{x} = \{ x_0, x_1, \dots x_N \}$$

$$\dot{\boldsymbol{x}} = \{ \dot{x}_0, \dot{x}_1, \dots \dot{x}_N \}$$

$$\boldsymbol{F}_x = \{ F_{x,1}, F_{x,2}, \dots F_{x,N} \}.$$

(Le signe $\{ \dots \}$ désignera toujours des vecteurs à $N + 1$ composantes, qui interviendront d'ailleurs par la suite sous la forme de matrices à une colonne.)

Les $N + 1$ équations (1) et les $N + 1$ équations (3) se réduisent maintenant aux deux suivantes :

$$\boldsymbol{F}_x + \boldsymbol{F}'_x + \boldsymbol{F}''_x = 0 \qquad (1')$$

$$\dot{\boldsymbol{x}} = \dot{\boldsymbol{x}}_l + f^{-1}(\boldsymbol{F}'_x + \boldsymbol{F}''_x). \qquad (3')$$

On a des équations analogues pour les composantes $\boldsymbol{y}$ et $\boldsymbol{z}$.

La vitesse du liquide au point C_i n'est pas égale à ce qu'elle serait en l'absence de la macromolécule, parce que la présence des centres de résistance autres que C_i perturbe l'écoulement au point occupé par C_i. Autrement dit, il faut tenir compte des interactions hydrodynamiques entre les centres de résistance. En désignant par $\dot{x}_l^0$ la composante $\boldsymbol{x}$ de la vitesse du liquide en l'absence des macromolécules, on a l'expression suivante de la vitesse du liquide dans l'écoulement perturbé [13, 14] :

$$\dot{\boldsymbol{x}}_l = \dot{\boldsymbol{x}}_l^0 - f^{-1}\, \boldsymbol{T}\boldsymbol{F}_x \qquad (4)$$

$\boldsymbol{T}$ est une matrice carrée de rang $N + 1$ dont nous utiliserons l'expression simplifiée suivante (approximation de Kirkwood-Riseman [4*a*]) :

$$\boldsymbol{T} = a \begin{vmatrix} 0 & 1 & 2^{-1/2} & \dots & N^{-1/2} \\ 1 & 0 & 1 & \dots & (N-1)^{-1/2} \\ 2^{-1/2} & 1 & 0 & \dots & (N-2)^{-1/2} \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ N^{-1/2} & (N-1)^{-1/2} & (N-2)^{-1/2} & \dots & 0 \end{vmatrix}$$

a étant un coefficient numérique.

Ici nous supposerons que l'écoulement non perturbé est à gradient de vitesse constant. Les axes de coordonnées peuvent être choisis en sorte que l'on ait :

$$\begin{cases} \dot{x}_i^0 = Gz \\ \dot{y}_i^0 = 0 \\ \dot{z}_i^0 = 0 \end{cases} \quad (5)$$

G est le gradient de vitesse de l'écoulement.

En portant (4) dans (3') et en appelant $\boldsymbol{E}$ la matrice unité, on a :

$$\dot{\boldsymbol{x}} = \dot{\boldsymbol{x}}_i^0 + f^{-1}(\boldsymbol{E} + \boldsymbol{T})(\boldsymbol{F}'_x + \boldsymbol{F}''_x). \quad (6)$$

Il reste à expliciter $\boldsymbol{F}'_x$ et $\boldsymbol{F}''_x$.

La force de diffusion $\boldsymbol{F}''_x$ s'exprime de façon simple à partir de la fonction de distribution Ψ du système ; Ψ est une fonction des $3(N + 1)$ coordonnées des points C_i telle que $\Psi(x_0, y_0, \ldots z_N)$ soit la probabilité de trouver les coordonnées de chacun des C_i respectivement entre x_i et $x_i + dx_i$, y_i et $y_i + dy_i$, z_i et $z_i + dz_i$.

Dans ces conditions on a, en moyenne [15] :

$$\boldsymbol{F}''_x = -kT\,\nabla_x \operatorname{Log} \Psi \quad (7)$$

k étant la constante de Boltzmann, T la température absolue et

$$\nabla_x = \{\partial/\partial x_0, \partial/\partial x_1, \ldots \partial/\partial x_N\}.$$

De son côté, l'action mécanique intramoléculaire sur chaque centre C_i (force $\boldsymbol{F}'_x$) comprend, d'une part les tensions élastiques dans les deux sous-chaînes aboutissant en ce point, et d'autre part le frottement interne.

La tension élastique dans une sous-chaîne est proportionnelle à la distance h des extrémités, aussi longtemps que $h \ll \mathcal{L}$, $\mathcal{L}$ étant la longueur ne la sous-chaîne tendue (W. Kuhn et F. Grün [16]). La tension est alors égale à $3kTh/l^2$, où l^2 est le carré moyen de la distance entre les extrémités de la sous-chaîne. On supposera réalisée la condition $h \ll \mathcal{L}$, ce qui linéarise le problème, mais impose une limite supérieure aux tensions, donc au gradient de vitesse G.

Dans ces conditions, on voit aisément que la contribution des forces élastiques dans $\boldsymbol{F}'_x$ est égale à $-(3kT/l^2)\,\boldsymbol{A}\boldsymbol{x}$, où $\boldsymbol{A}$ représente la matrice carrée suivante (très voisine de celle que considérait Rouse [1]) :

$$\boldsymbol{A} = \begin{vmatrix} 1 & -1 & 0 & \cdots & \cdots & \cdots & 0 & 0 \\ -1 & 2 & -1 & \cdots & \cdots & \cdots & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 2 & \cdots & \cdots & \cdots & 0 & 0 \\ - & - & - & \cdots & \cdots & \cdots & - & - \\ 0 & 0 & 0 & \cdots & \cdots & \cdots & 2 & -1 \\ 0 & 0 & 0 & \cdots & \cdots & \cdots & -1 & 1 \end{vmatrix}.$$

Nous écrirons tout de suite l'expression complète de $\boldsymbol{F}'_x$, en ajoutant le terme de viscosité interne :

$$\boldsymbol{F}'_x = -(3kT/l^2)\,\boldsymbol{A}\boldsymbol{x} - \boldsymbol{Q}^{-1T}\,\boldsymbol{\Phi}\,\boldsymbol{Q}^{-1}(\dot{\boldsymbol{x}} - \dot{\boldsymbol{x}}_\Omega) \quad (8)$$

l'exposant ^{T} désigne la transposée d'une matrice, $\dot{\boldsymbol{x}}_\Omega$ est le terme de rotation dans la vitesse de la molécule ; $\boldsymbol{\Phi}$ est la matrice (diagonale) de frottement interne ; elle sera explicitée dans un paragraphe ultérieur, ainsi que la matrice $\boldsymbol{Q}$. La forme adoptée pour le terme de viscosité interne deviendra compréhensible plus loin (cf. également [10e]).

En portant (7) et (8) dans (6) et en posant

$$\boldsymbol{E} + \boldsymbol{T} = \boldsymbol{H}, \quad D = kT/f, \quad \delta = 3kT/l^2 f, \quad \boldsymbol{R} = f^{-1}\boldsymbol{\Phi}$$

on a :

$$\dot{\boldsymbol{x}} = \dot{\boldsymbol{x}}_i^0 - \boldsymbol{H}[D\nabla_x \operatorname{Log}\Psi + \delta\boldsymbol{A}\boldsymbol{x} + \boldsymbol{Q}^{-1T}\boldsymbol{R}\boldsymbol{Q}^{-1}(\dot{\boldsymbol{x}} - \dot{\boldsymbol{x}}_\Omega)] \quad (9)$$

La fonction de répartition Ψ, encore inconnue, doit satisfaire à l'équation de conservation de la densité de probabilité (équation de diffusion) :

$$\partial\Psi/\partial t = -\operatorname{div}(\dot{\boldsymbol{x}} + \dot{\boldsymbol{y}} + \dot{\boldsymbol{z}}). \quad (10)$$

En portant (9) et ses analogues en $\boldsymbol{y}$ et $\boldsymbol{z}$ dans (10), cette équation s'écrit :

$$\partial\Psi/\partial t = \Sigma\nabla_x^T [\Psi(\dot{\boldsymbol{x}}_i^0 + \delta\boldsymbol{H}\boldsymbol{A}\boldsymbol{x} + \boldsymbol{H}\boldsymbol{Q}^{-1T}\boldsymbol{R}\boldsymbol{H}^{-1}(\dot{\boldsymbol{x}} - \dot{\boldsymbol{x}}_\Omega)) + D\boldsymbol{H}\,\nabla_x\Psi] \quad (11)$$

le signe Σ indique ici que l'on ajoute les quantités analogues en $\boldsymbol{y}$ et $\boldsymbol{z}$.

On sait (Rouse [9]) qu'avant d'aborder la résolution de l'équation de diffusion il est avantageux d'opérer une transformation linéaire

$$\begin{cases} \boldsymbol{u} = \boldsymbol{Q}^{-1}\boldsymbol{x} \\ \boldsymbol{v} = \boldsymbol{Q}^{-1}\boldsymbol{y} \\ \boldsymbol{w} = \boldsymbol{Q}^{-1}\boldsymbol{z} \end{cases} \quad (12)$$

telle que les formes quadratiques apparaissant dans l'équation de diffusion soient réduites à des sommes de carrés (ou, si l'on veut, à la forme diagonale). Les nouvelles coordonnées sont les coordonnées normales.

Rouse, qui a négligé les interactions hydrodynamiques ainsi que le frottement interne ($a = 0$, $\boldsymbol{R} = 0$), s'est servi d'une transformation orthogonale pour effectuer le passage aux coordonnées normales. Zimm [12a] a montré que si l'on tient compte des interactions hydrodynamiques, c'est-à-dire si $a \neq 0$ (en ne considérant toujours pas le frottement interne : $\boldsymbol{R} = 0$), la matrice $\boldsymbol{Q}$ n'est plus orthogonale. Nous utiliserons par la suite la transformation $\boldsymbol{Q}$ de Zimm, aussi en rappellerons-nous ici les principales propriétés.

Les colonnes de $\boldsymbol{Q}$ sont les vecteurs propres du produit $\boldsymbol{H}\boldsymbol{A}$. On a donc

$$\boldsymbol{Q}^{-1}\,\boldsymbol{H}\boldsymbol{A}\boldsymbol{Q} = \boldsymbol{\Lambda} \quad (13)$$

[1] Concernant la différence entre la matrice de Rouse et la matrice $\boldsymbol{A}$ utilisée ici, Cf. [10d] et [12a].

où $\boldsymbol{\Lambda}$ est une matrice diagonale dont les éléments λ_p sont les vecteurs propres de $\boldsymbol{HA}$.

Par ailleurs, on a :

$$\boldsymbol{Q}^T \boldsymbol{A} \boldsymbol{Q} = \boldsymbol{M} \tag{14}$$

$\boldsymbol{M}$ étant une matrice diagonale dont les éléments seront appelés μ_p. On a $\lambda_0 = \mu_0 = 0$. Enfin la matrice $\boldsymbol{Q}^{-1} \boldsymbol{H} \boldsymbol{Q}^{-1T} = \boldsymbol{N}$ est également diagonale, car d'après (13) et (14) on a :

$$\boldsymbol{NM} = \boldsymbol{\Lambda}. \tag{15}$$

En appelant ν_p les éléments de $\boldsymbol{N}$ on a : $\nu_p = \lambda_p / \mu_p$. L'élément ν_0 est fini.

Ici nous voulons tenir compte en outre du frottement interne ($\boldsymbol{R} \neq 0$), et l'on peut se demander s'il sera possible encore de diagonaliser toutes les formes quadratiques dans l'équation de diffusion. Avant d'aborder cette question, il nous faut examiner de plus près la signification des coordonnées normales.

3. Coordonnées normales. Modes principaux de déformation.

— Dans le travail de Rouse, le champ de vitesses $\dot{x}_i^0$ était supposé périodique, et à chaque groupe de coordonnées normales u_p, v_p, w_p correspondait un mode particulier de vibration avec p nœuds répartis de façon équidistante le long de la molécule.

Nous allons voir que les coordonnées normales ont une signification plus générale, particulièrement importante pour notre étude. Nous raisonnerons dans le cas simple où les interactions hydrodynamiques sont négligeables ($a = 0$). Alors $\boldsymbol{H} = \boldsymbol{E}$; les colonnes de la matrice de transformation $\boldsymbol{Q}$ sont par conséquent les vecteurs propres $\boldsymbol{\alpha}_p$ de la matrice $\boldsymbol{A}$, et l'on a :

$$\boldsymbol{\alpha}_p = \alpha_p \left\{ \cos \frac{(i + 1/2)\, p\pi}{N + 1} \right\}, \quad \begin{matrix} p = 0, 1, \dots N \\ i = 0, 1, \dots N \end{matrix} \tag{16}$$

les α_p sont des coefficients numériques. On peut orthogonaliser $\boldsymbol{Q}$ en choisissant

$$\alpha_p = \alpha = [2/(N + 1)]^{1/2}.$$

Cela étant, considérons une configuration de la molécule définie par les $3(N + 1)$ coordonnées cartésiennes x_i, y_i, z_i des $N + 1$ centres C_i. Supposons que l'on impose à cette configuration une déformation définie par les $3(N + 1)$ valeurs des déplacements Δx_i, Δy_i, Δz_i des $N + 1$ points C_i relativement à leur position première. Dans l'espace des coordonnées normales la configuration initiale est caractérisée par les valeurs des $3(N + 1)$ variables transformées u_p, v_p, w_p. La déformation que l'on vient d'envisager est représentée dans le même espace par les variations Δu_p, Δv_p, Δw_p, avec

$$\left\{ \begin{aligned} \Delta \boldsymbol{u} &= \boldsymbol{Q}^{-1} \Delta \boldsymbol{x} \\ \Delta \boldsymbol{v} &= \boldsymbol{Q}^{-1} \Delta \boldsymbol{y} \\ \Delta \boldsymbol{w} &= \boldsymbol{Q}^{-1} \Delta \boldsymbol{z}. \end{aligned} \right. \tag{17}$$

Il peut être commode également de représenter chaque état de la molécule par un point P de coordonnées x_i, y_i, z_i (ou u_p, v_p, w_p) dans un espace de configuration à $3(N + 1)$ dimensions. A toute déformation de la molécule correspond alors un déplacement du point représentatif. Les déplacements du point P dans les deux espaces (x_i, y_i, z_i) et (u_p, v_p, w_p) sont les transformés l'un de l'autre par $\boldsymbol{Q}^{-1}$ (ou par $\boldsymbol{Q}$, selon le sens de la transformation).

Demandons-nous maintenant quelle est l'expression des Δx_i, Δy_i, Δz_i, si l'on fait tous les Δu_p, Δv_p, Δw_p nuls, sauf pour une valeur de l'indice p, que l'on posera successivement égale à $0, 1, \dots N$.

Pour $p = 0$ d'abord, on a, en appelant $\mathbf{1}$ le vecteur unité $\{1, 1, \dots 1\}$:

$$\Delta \boldsymbol{x} = \boldsymbol{\alpha}_0 \, \Delta u_0 = \alpha \mathbf{1} \, \Delta u_0 \tag{18}$$

avec deux relations analogues pour $\Delta \boldsymbol{y}$ et $\Delta \boldsymbol{z}$. Ces équations représentent une translation de la molécule. (On supposera par la suite que les axes $Oxyz$ introduits aux paragraphes 2 suivent la particule dans ses mouvements de translation. On pourra choisir l'origine O au centre de résistance de la molécule. Dans ce cas : $u_0 = v_0 = w_0 = 0$ (Zimm [12a]).

Pour $p \neq 0$, chaque centre C_i subit un déplacement dont la grandeur est une fonction sinusoïdale de i avec $p + 1$ maxima et p minima nuls (ou quasi-nuls) équidistants. Par exemple, pour $p = 1$:

$$\Delta \boldsymbol{x} = \boldsymbol{\alpha}_1 \, \Delta u_1 = \alpha \left\{ \cos \frac{(i + 1/2)\, \pi}{N + 1} \right\} \Delta u_1 \tag{19}$$

d'où $\Delta x_0 \simeq - \Delta x_N \simeq \alpha \Delta u_1$, et $\Delta x_{N/2} = 0$ (ou $\Delta x_{N/2} \simeq 0$, selon que N est pair ou impair). On voit que le déplacement est maximum aux extrémités de la molécule, tandis que le point milieu ($i = N/2$) est immobile.

Ainsi, *à chaque groupe de variables u_p, v_p, w_p, pour $p \neq 0$ correspond un mode de déformation simple de la molécule.* Il est naturel d'appeler ces modes de déformation, au nombre de N, *les modes principaux.*

En multipliant les deux membres des équations (17) par $\boldsymbol{Q}$ on voit qu'*une déformation quelconque de la molécule peut être décomposée en ses modes principaux affectés chacun d'une amplitude convenable.*

Par la suite, chaque déformation principale sera elle-même décomposée en une déformation pure et une rotation. Si l'on appelle $\Delta u_{\Omega, p}$ le terme de rotation associé à la variable u_p, la déformation pure correspondante s'écrit : $\Delta u_p - \Delta u_{\Omega, p}$.

Des considérations analogues s'appliquent aux vitesses de déformation, puisque les $\dot{\boldsymbol{x}}$, $\dot{\boldsymbol{y}}$, $\dot{\boldsymbol{z}}$ se transforment comme les $\boldsymbol{x}$, $\boldsymbol{y}$, $\boldsymbol{z}$ et l'on retrouve en particulier, dans le cas d'un mouvement pério-

dique, les modes privilégiés de vibration dont l'existence a été reconnue par Rouse.

A toute suite continue de déformations de la molécule est associé un morceau de la trajectoire du point P dans chacun des espaces de configuration (x_i, y_i, z_i) ou (u_p, v_p, w_p). Ici nous envisageons des déformations qui s'effectuent avec une vitesse finie et nous aurons à considérer les équations du mouvement dans les deux espaces ; les deux équations sont les transformées l'une de l'autre par $\boldsymbol{Q}^{-1}$ (ou par $\boldsymbol{Q}$, selon le sens de la transformation).

Si nous envisageons maintenant une déformation principale qui s'effectue avec une vitesse finie, u_p par exemple, il paraît naturel de compléter l'équation du mouvement dans l'espace des coordonnées normales par un terme de frottement interne d'indice p. De façon plus précise, le terme de frottement interne sera proportionnel à $-(\dot{u}_p - \dot{u}_{\Omega.p})$, avec un coefficient de proportionnalité qui est fonction de p. Le terme de viscosité interne introduit précédemment satisfait à cette condition puisqu'en appliquant $\boldsymbol{Q}^{-1}$ à (8) on a :

$$F'_{u.p} = -(3kT/l^2)\,\mu_p\, u_p - \varphi_p(\dot{u}_p - \dot{u}_{\Omega.p}) \qquad (20)$$

les φ_p étant les éléments de la matrice diagonale $\boldsymbol{\Phi}$. Nous verrons que, par là même, le terme de viscosité interne dans l'équation de diffusion en u_p, v_p, w_p se trouve être diagonal, et qu'ainsi toutes les formes quadratiques dans cette équation sont diagonales.

Il reste à expliciter les φ_p.

4. Expression de la matrice de frottement interne $\boldsymbol{\Phi}$.

— La valeur des φ_p ne peut résulter que d'une étude du frottement interne dans les molécules en chaînes, et l'on ne doit pas exclure l'éventualité que l'expression de ces coefficients dépende du type de molécule considéré.

Je n'ai pas envisagé jusqu'à présent le calcul direct des φ_p à partir des paramètres moléculaires tels que les barrières de potentiel sur le cône de valence ou les probabilités de transition ; j'ai néanmoins pu obtenir des renseignements suffisants sur ces coefficients par des raisonnements très simples.

Dans un premier calcul, j'ai supposé que l'on pouvait poser $\varphi_p = \varphi_1 . \varphi(p)$, la fonction $\varphi(p)$ étant inconnue au départ. J'ai ainsi obtenu une expression du terme de viscosité interne dans tg α (biréfringence d'écoulement), et j'ai postulé les deux conditions suivantes : *a*) ce terme, comme les autres grandeurs macroscopiques fournies par la théorie, doit être indépendant du mode de décomposition de la chaîne en sous-chaînes, c'est-à-dire qu'il doit être indépendant de N pour chaque particule ; *b*) il doit être proportionnel à la masse moléculaire dans une série de polymères homologues ; (c'est la loi expérimentale de Leray [17] pour les polystyrènes).

Ces conditions permettent de préciser les propriétés du coefficient φ_1. J'ai constaté en effet qu'elles sont équivalentes aux deux suivantes : la quantité $\mathcal{F} = \varphi_1 N$ doit être : *a*) indépendante de N pour chaque particule ; *b*) indépendante de la masse moléculaire pour une série de polymères homologues. Il est ensuite possible de déterminer la fonction $\varphi(p)$ qui fournit l'expression des φ_p à partir de celle de φ_1. Considérons en effet une déformation principale d'indice p : tout se passe comme si l'on avait mis bout à bout p molécules de masse M/p se déformant chacune en mode 1 ; φ_p est donc égal au coefficient d'indice 1 (désigné par φ'_1) relatif à une molécule de masse M/p contenant N/p sous-chaînes. Pour cette molécule le coefficient $\mathcal{F}$ devient : $\mathcal{F}' = \varphi'_1\, N/p$, et comme on doit avoir $\mathcal{F}' = \mathcal{F}$, on voit que :

$$\varphi_p = \varphi'_1 = \frac{p}{N}\mathcal{F} = p\;\varphi_1. \qquad (21)$$

On supposera dans ce qui suit que φ_1 obéit aux deux conditions énoncées ci-dessus, et que, par conséquent, φ_p est donné par la relation (21). Il faut bien noter que les résultats expérimentaux de Leray, sur lesquels on s'est appuyé pour obtenir la relation (21), ne concernent que les polystyrènes. Mais la validité de la théorie ne se limite pas pour autant au cas des polystyrènes : elle permet par exemple, de représenter de façon satisfaisante l'effet non newtonien des polyisopyrènes [10*i*]. De toutes façons, il serait facile de substituer dans les formules qui seront données plus bas des expressions différentes des φ_p, si cela se révélait nécessaire pour certains polymères.

5. Vitesses de déformation dans l'espace des coordonnées normales.

— Après la transformation (12), l'équation (9) devient :

$$\dot{\boldsymbol{u}} = \dot{\boldsymbol{u}}_i^0 - D\boldsymbol{N}\nabla_u \operatorname{Log}\Psi - \delta\boldsymbol{NMu} - \boldsymbol{NR}(\dot{\boldsymbol{u}} - \dot{\boldsymbol{u}}_\Omega) \quad (22)$$

et l'on a deux équations analogues pour $\dot{\boldsymbol{v}}$ et $\dot{\boldsymbol{w}}$.

L'équation (22) permet de calculer la vitesse de déformation $\dot{\boldsymbol{u}}_d = \dot{\boldsymbol{u}} - \dot{\boldsymbol{u}}_\Omega$. On a :

$$\dot{u}_{d.p} = -\frac{1}{1+\rho_p\nu_p}\left[-\dot{u}^0_{i.p} + \nu_p\left(D\frac{\partial}{\partial u_p}\operatorname{Log}\Psi + \delta\mu_p u_p\right) + \dot{u}_{\Omega.p}\right]; \quad p = 0, 1, \ldots N \quad (23)$$

avec $\dot{u}^0_{i.p} = G w_p$ et $\rho_p = f^{-1}\,\varphi_p$.

De la même façon :

$$\dot{w}_{d.p} = -\frac{1}{1+\rho_p\nu_p}\left[\nu_p\left(D\frac{\partial}{\partial w_p}\operatorname{Log}\Psi + \delta\mu_p w_p\right) + \dot{w}_{\Omega.p}\right]; \quad p = 0, 1, \ldots N \quad (24)$$

6. Équation de diffusion dans l'espace des coordonnées normales. — Après la transformation (12) l'équation de diffusion (11) devient :

$$\frac{\partial \Psi}{\partial t} = -\sum_{p=0}^{N} \frac{1}{1+\rho_p \nu_p} \Big[G w_p \frac{\partial \Psi}{\partial u_p} + \rho_p \nu_p \Big(\frac{\partial}{\partial u_p} (\Psi \dot{u}_{\Omega,p}) + \frac{\partial}{\partial w_p} (\Psi \dot{w}_{\Omega,p}) \Big) - \sum_{u,v,w} \Big(D\nu_p \frac{\partial^2 \Psi}{\partial u_p^2} + \delta\lambda_p \Big(\Psi + u_p \frac{\partial \Psi}{\partial u_p} \Big)\Big)\Big] \quad (25)$$

Puisque l'origine du système de référence $Oxyz$ a été choisie au centre de résistance de la molécule on a $u_0 = v_0 = w_0 = 0$ (cf. paragraphe 3) ; les termes d'indice zéro disparaissent dans l'équation (25), et il suffit de sommer de 1 à N. Toutes les formes quadratiques dans l'équation (25) sont réduites à la forme diagonale.

Pour $G = 0$, on a la solution :

$$\Psi_0 = C^{te} \exp \Big(-\delta/2D\Big) \sum_{p=1}^{N} \mu_p (u_p^2 + v_p^2 + w_p^2). \quad (26)$$

Dans cet article on se limite au cas d'un champ de vitesses indépendant du temps (G indépendant du temps). En outre, il n'y a pas lieu de considérer les termes transitoires dans les solutions de (25) ; on peut donc poser au départ : $\partial\Psi/\partial t = 0$. Il sera commode de considérer la fonction $\Phi(u_p, w_p)$ définie par la relation suivante :

$$\Psi(u_p, v_p, w_p) = \Phi(u_p, w_p) \exp \Big(-\delta/2D\Big) \sum_{p=1}^{N} \mu_p v_p^2. \quad (27)$$

La fonction Φ doit satisfaire à l'équation :

$$\sum_{p=1}^{N} \frac{1}{1+\rho_p \nu_p} \Big[G w_p \frac{\partial \Phi}{\partial u_p} + \rho_p \nu_p \Big(\frac{\partial}{\partial u_p} (\Phi \dot{u}_{\Omega,p}) + \frac{\partial}{\partial w_p} (\Phi \dot{w}_{\Omega,p}) \Big) - D\nu_p \Big(\frac{\partial^2 \Phi}{\partial u_p^2} + \frac{\partial^2 \Phi}{\partial w_p^2} \Big) - \delta\lambda_p \Big(2\Phi + u_p \frac{\partial \Phi}{\partial u_p} + w_p \frac{\partial \Phi}{\partial w_p} \Big)\Big] = 0 \quad (28)$$

qui pour $G = 0$ admet évidemment la solution

$$\Phi_0 = C^{te} \exp \Big(-\delta/2D\Big) \sum_{p=1}^{N} \mu_p (u_p^2 + w_p^2). \quad (29)$$

Les solutions de (25) et (28) sont déterminées chacune à une constante multiplicative près. Pour fixer la valeur de cette constante on écrirait une condition de normation telle que

$$\int \Psi \, du_1 \ldots dw_N = J^{-1} \quad (30)$$

où J est le Jacobien du système de coordonnées u_p, v_p, w_p. Mais, en fait, la valeur de la constante importe peu, car on considèrera soit des grandeurs (macroscopiques) indépendantes de la concentration, soit des rapports de grandeurs proportionnelles à la concentration. On pourra donc supposer que la fonction Ψ se rapporte, non pas à une particule, mais à J particules. Alors le Jacobien disparaît dans toutes les équations.

En multipliant successivement l'équation (28) par u_p^2, w_p^2, $u_p w_p$, et en intégrant dans tout l'espace de configuration, on obtient les relations suivantes qui seront utiles :

$$G \langle u_p w_p \rangle - \rho_p \nu_p \langle \Omega u_p w_p \rangle + D\nu_p - \delta\lambda_p \langle u_p^2 \rangle = 0 \quad (31)$$

$$\rho_p \nu_p \langle \Omega u_p w_p \rangle + D\nu_p - \delta\lambda_p \langle w_p^2 \rangle = 0 \quad (32)$$

$$G \langle w_p^2 \rangle + \rho_p \nu_p \langle \Omega (u_p^2 - w_p^2) \rangle - 2\delta\lambda_p \langle u_p w_p \rangle = 0 \quad (33)$$

le symbole $\langle \ldots \rangle$ désigne des moyennes prises dans tout l'espace de configuration ; Ω est la vitesse de rotation instantanée de la molécule autour de Oy. On a :

$$\begin{cases} \dot{x}_\Omega = \Omega z \\ \dot{z}_\Omega = -\Omega x \end{cases} \quad (34)$$

avec deux relations analogues pour $\dot{u}_\Omega$ et $\dot{w}_\Omega$.

Les relations (31), (32), (33) ne permettront toutefois pas, à elles seules, de résoudre les problèmes envisagés, et il nous faudra trouver des solutions explicites de l'équation (28). On remarquera que cette équation contient deux fonctions inconnues : Ω et Φ.

II. Solutions de l'équation de diffusion.

7. Solution pour les petites viscosités internes. — L'équation (28) admet la solution suivante :

$$\begin{cases} \Omega = G/2 \\ \Phi = \Phi_0 \exp \dfrac{\delta}{2D} \displaystyle\sum_{p=1}^{N} \Big[\frac{G\tau_p \mu_p}{1 + G^2 \tau_p^2 (1+\rho_p \nu_p)^2} \big(G\tau_p (1+\rho_p \nu_p)(u_p^2 - w_p^2) + 2 u_p w_p\big) + A_p \Big] \end{cases} \quad (35)$$

avec $\tau_p = 1/2\delta\lambda_p$, où p prend les valeurs 1, 2, ... N ; les A_p sont des constantes de normation qui n'interviendront plus par la suite. En substituant la solution (35) dans (23) et (24) on obtient les expressions suivantes des vitesses de déformation $\dot{u}_{d,p}$ et $\dot{w}_{d,p}$:

$$\dot{u}_{d,p} = \frac{G^2 \tau_p}{2} \frac{1}{1 + G^2 \tau_p^2 (1+\rho_p \nu_p)^2} [-u_p + G\tau_p (1+\rho_p \nu_p) w_p] ; \quad p = 1, 2, \ldots N \quad (36)$$

$$\dot{w}_{d,p} = \frac{G^2 \tau_p}{2} \frac{1}{1 + G^2 \tau_p^2 (1+\rho_p \nu_p)^2} [w_p + G\tau_p (1+\rho_p \nu_p) u_p] ; \quad p = 1, 2, \ldots N. \quad (37)$$

Les quantités $\dot{u}_{d,p}$ et $\dot{w}_{d,p}$ ne doivent pas contenir de termes de rotation, ce qui est bien le cas.

Il est clair que (35) n'est qu'une solution particulière de l'équation de diffusion. On voit notam-

ment qu'elle ne convient pas si la viscosité interne est très grande. En effet, dans ce cas, la particule se comporte comme si elle était rigide, et Ω ne peut être égal à $G/2$; de plus Φ se réduirait à Φ_0, ce qui est également impossible.

Une condition suffisante de validité de la solution (35) est :

$$\rho_p \nu_p < 0{,}4 \quad \text{pour tout} \quad 1 \leqslant p \leqslant N. \tag{38}$$

Moyennant (38) on peut développer la solution (35) selon les puissances de $\rho_p \nu_p$; on écrira

$$\left\{ \begin{aligned} \Omega &= \sum_n \Omega_n \\ \Phi &= \sum_n \Phi_n \end{aligned} \right. \tag{39}$$

les Ω_n et Φ_n étant homogènes et de degré n en $\rho_p \nu_p$.

L'équation de diffusion (28) peut elle-même se mettre sous la forme

$$\sum_n E_n = 0 \tag{40}$$

les E_n étant également homogènes et de degré n en $\rho_p \nu_p$. (On peut écrire (40) si $\rho_p \nu_p < 1$ pour tout $1 \leqslant p \leqslant N$, ce qui est le cas d'après (38).)

Pour montrer que (38) entraîne (35), on procède par récurrence sur n : on suppose qu'en substituant (35) dans (40) tous les E_n sont nuls pour $n \leqslant k - 1$. La condition $E_k = 0$ est alors une équation aux dérivées partielles pour la seule fonction inconnue Φ_k. En admettant qu'une telle équation ne peut avoir qu'une solution satisfaisant aux conditions physiques du problème, on voit que la solution (35) est la bonne si les développements (39) et (40) sont valables, c'est-à-dire si l'on a (38).

La condition (38) exige que φ_1 soit très petit devant f, autrement dit que la viscosité interne de la particule soit très petite (ou que la viscosité du solvant soit très grande) ; mais il faut noter que (38) est seulement une condition suffisante. De plus, il n'est pas exclu que la solution (35) puisse servir, dans les applications, en dehors de son domaine strict de validité. On pourra donc utiliser (35), à titre d'essai, lorsque les conditions de validité sembleront approximativement remplies ; la comparaison avec l'expérience des conclusions ainsi obtenues montrera si l'approximation est justifiée.

8. **Solution pour les très grandes viscosités internes.** — Si ρ_1 est infini (tous les ρ_p sont alors infinis) l'équation de diffusion se réduit à :

$$\sum_{p=1}^{N} \left[(\partial/\partial u_p)\,(\Phi \dot{u}_{\Omega,p}) + (\partial/\partial w_p)\,(\Phi \dot{w}_{\Omega,p})\right] = 0. \tag{41}$$

La particule se comporte ici comme si elle était rigide ; on pourra calculer *a priori* la vitesse de rotation Ω de la particule dans l'écoulement, de sorte que l'équation (41) ne contiendra plus que la seule fonction inconnue Φ. Le calcul de la vitesse de rotation Ω est immédiat. On écrit que le moment résultant des forces $\boldsymbol{F}$ et $\boldsymbol{F}''$ est nul (celui des forces $\boldsymbol{F}'$ est nul *a priori*, parce qu'il s'agit de forces intérieures) ; on obtient ainsi la condition suivante :

$$\boldsymbol{x}^T(\boldsymbol{F}_z + \boldsymbol{F}''_z) - \boldsymbol{z}^T(\boldsymbol{F}_x + \boldsymbol{F}''_x) = 0. \tag{42}$$

D'après (1'), (3') et (4) la composante x du frottement exercé par le liquide est :

$$\boldsymbol{F}_x = -f\boldsymbol{H}^{-1}(\dot{\boldsymbol{x}} - \dot{\boldsymbol{x}}_1^0) \tag{43}$$

et l'on a une relation analogue pour $\boldsymbol{F}_z$. D'autre part, puisque la particule est rigide, les $\dot{\boldsymbol{x}}$ et $\dot{\boldsymbol{z}}$ sont respectivement égaux aux $\dot{\boldsymbol{x}}_\Omega$ et $\dot{\boldsymbol{z}}_\Omega$. Finalement, en se servant de (5), (7) et (34) on obtient :

$$\Omega = [G\boldsymbol{z}^T \boldsymbol{H}^{-1} \boldsymbol{z} + D(\boldsymbol{x}^T \nabla_z - \boldsymbol{z}^T \nabla_x) \operatorname{Log} \Phi] / [\boldsymbol{x}^T \boldsymbol{H}^{-1} \boldsymbol{x} + \boldsymbol{z}^T \boldsymbol{H}^{-1} \boldsymbol{z}]. \tag{44}$$

Dans le système des coordonnées normales l'expression de Ω devient, en développant les produits scalaires :

$$\Omega = \left[G \sum_{p=1}^{N} \nu_p^{-1} w_p^2 + D \sum_{p=1}^{N} \left(u_p \frac{\partial}{\partial w_p} - w_p \frac{\partial}{\partial u_p} \right) \operatorname{Log} \Phi \right] \Big/ \sum_{p=1}^{N} \nu_p^{-1} (u_p^2 + w_p^2). \tag{45}$$

Les relations (34) et (45) permettent maintenant d'expliciter les $\dot{u}_{\Omega,p}$ et $\dot{w}_{\Omega,p}$ qui figurent dans l'équation de diffusion. Cette équation prend ainsi la forme suivante :

$$D \left[\sum_{p=1}^{N} \left(u_p \frac{\partial \Phi}{\partial u_p} + w_p \frac{\partial \Phi}{\partial w_p} \right) - \sum_{p=1}^{N} \left(u_p^2 \frac{\partial^2 \Phi}{\partial w_p^2} - 2 u_p w_p \frac{\partial^2 \Phi}{\partial u_p \partial w_p} + w_p^2 \frac{\partial^2 \Phi}{\partial u_p^2} \right) \right]$$
$$- 2G\Phi \sum_{p=1}^{N} \nu_p^{-1} u_p w_p + G \left[\sum_{p=1}^{N} \nu_p^{-1} w_p^2 \right] \left[\sum_{p=1}^{N} \left(w_p \frac{\partial \Phi}{\partial u_p} - u_p \frac{\partial \Phi}{\partial w_p} \right) \right] = 0. \tag{46}$$

Si l'on développe Φ par rapport aux puissances de G on trouve pour les premiers termes :

$$\Phi/\Phi_0 = 1 + \frac{G}{2D} \sum_{p=1}^{N} \nu_p^{-1} u_p w_p - \frac{G^2}{8D^2} \left[\left(\sum_{p=1}^{N} \nu_p^{-1} w_p^2 \right)^2 + \sum_{p=1}^{N} \nu_p^{-2} u_p^2 w_p^2 - \left(\sum_{p=1}^{N} \nu_p^{-1} u_p w_p \right) - \frac{D^2}{\delta^2} \left(2 \sum_{p=1}^{N} 1/\lambda_p^2 + \left(\sum_{p=1}^{N} 1/\lambda_p \right)^2 \right) \right] + \ldots \tag{47}$$

Les solutions (35) et (47) sont, dans leurs domaines de validité respectifs, des conséquences

exactes des hypothèses de départ, aucune approximation n'ayant été introduite ultérieurement.

Nous pouvons passer à présent à l'étude des problèmes physiques.

III. Propriétés physiques.

9. La viscosité intrinsèque $[\eta]$ dans un champ de vitesses à gradient infiniment petit a été calculée pour le modèle à sous-chaînes gaussiennes par Rouse [9] et par Zimm [12*a*]. On retrouve simplement les résultats obtenus à l'aide du modèle de Debye [18] ou de celui du chapelet [3, 4]. Nous envisageons ici des phénomènes qui se présentent à des gradients plus élevés, lorsque la statistique des configurations est perturbée, notamment la biréfringence d'écoulement et la variation de viscosité avec le gradient, ou viscosité non newtonienne. Le calcul de la viscosité non newtonienne ne fait appel qu'aux propriétés mécaniques des molécules, et découle de façon directe des considérations des paragraphes précédents ; celui de la biréfringence d'écoulement, par contre, présente une complication supplémentaire : il fait appel au comportement des macromolécules dans le champ électromagnétique d'une onde lumineuse, et nécessite une étude approfondie du champ interne et de son caractère anisotrope [19]. Toutefois, si l'influence du champ interne sur la grandeur de la biréfringence Δn ne peut être négligée, l'angle d'extinction χ, lequel repère les directions des lignes neutres, est dans la majorité des cas déterminé exclusivement par les propriétés mécaniques.

Čopič [20] a récemment signalé que l'angle χ peut, dans certaines conditions, dépendre des propriétés optiques ; mais cette circonstance ne semble se présenter que dans des cas particuliers. On supposera ici que sont réalisées des conditions telles que l'influence de l'anisotropie du champ interne sur χ soit négligeable. Cet angle ne dépend plus alors d'aucune propriété optique ; on dispose donc de deux grandeurs qui sont déterminées exclusivement par les propriétés mécaniques : $[\eta]$ et χ.

Les calculs seront effectués dans les deux cas extrêmes envisagés ci-dessus lors de la résolution de l'équation de diffusion : (*a*) viscosité interne petite, (*b*) viscosité interne très grande.

Le cas (*a*) est celui des molécules qui se déforment facilement. Des résultats ont déjà été obtenus pour la biréfringence d'écoulement de ces molécules à l'aide de théories fondées sur des modèles simples [1, 2], résultats qui sont confirmés et complétés par le présent calcul. Mais, par ailleurs, en ce qui concerne la viscosité non newtonienne, nos connaissances sont très réduites dans le cas (*a*), et l'origine du phénomène elle-même est encore discutée.

Rappelons que si l'on néglige la viscosité interne, et si l'on calcule les interactions hydrodynamiques à l'approximation de Kirkwood-Riseman, on ne trouve, à l'aide du modèle à sous-chaînes gaussiennes, aucun effet non newtonien (Zimm [12*a*]).

Čopič et Peterlin [21, 22], ainsi que Ikeda [23] mettent en cause l'approximation de Kirkwood-Riseman et attribuent l'effet non newtonien essentiellement au caractère anisotrope des interactions hydrodynamiques. Mais leurs calculs manquent de rigueur, et j'ai montré [10*f*, 10*g*] que les conclusions ne s'accordent pas avec les résultats expérimentaux connus à l'heure actuelle. Si l'anisotropie des interactions hydrodynamiques est susceptible de contribuer à l'effet non newtonien, son influence semble être, pour le moins, beaucoup plus faible que ne le pensent les auteurs précédents.

Il m'a semblé, au contraire, que l'on devait essayer d'expliquer le phénomène par la viscosité interne. En effet, on sait que la viscosité interne joue un rôle essentiel en biréfringence d'écoulement, même pour les molécules qui se déforment facilement [2] ; il serait alors surprenant qu'elle ne se manifestât point dans les mesures de viscosité. Nous allons voir qu'il est effectivement possible d'expliquer l'essentiel du phénomène de cette façon.

Le cas (*b*), de son côté, est plus facile : en effet, si la viscosité interne est très grande, les molécules se comportent comme si elles étaient rigides (cf. ci-dessus, paragraphe 8). On retrouve alors, pour la biréfringence d'écoulement comme pour la viscosité non newtonienne des problèmes analogues à ceux qui sont résolus depuis longtemps pour les particules rigides. Il n'est pas impossible d'ailleurs que, dans le cas (*b*), les résultats obtenus à l'aide de modèles simples, tel que celui de l'haltère, aient une signification assez précise (cf. paragraphe 14 ci-dessous). Je donnerais néanmoins les formules que j'ai obtenues pour le cas (*b*), à côté de celles du cas (*a*), car il importe de pouvoir comparer les deux séries de résultats pour le même modèle.

Il est évident, d'après les conditions de validité des solutions de l'équation de diffusion (paragraphes 7 et 8), que plus la viscosité du solvant est faible, plus on se rapproche du cas (*b*) ; mais il faut ajouter que certaines molécules ont toujours montré un comportement (*a*) (cf. [2, 17] et paragraphe 13 ci-dessous).

10. **Viscosité non-newtonienne.** — La macromolécule est équivalente, du point de vue de l'Hydrodynamique, à l'ensemble des $N+1$ points de friction considérés précédemment ; chacun d'eux exerce sur le liquide une force opposée au frottement auquel il est lui-même soumis de la part du liquide, et perturbe ainsi le champ de vitesses.

Or on sait calculer la perturbation produite par de telles forces (Oseen [13]), et en particulier, si les

forces sont groupées deux à deux sous la forme de doublets (un doublet est un ensemble de deux forces opposées agissant en deux points voisins), il est facile de calculer l'augmentation de viscosité qu'elles produisent (Burgers [14]).

Dans le cas présent on peut précisément se ramener à un système de doublets. Il suffit d'associer à chacune des forces exercées par les points C_i une force opposée appliquée au centre de résistance de la molécule. Le système des doublets ainsi constitués est équivalent au système initial, car

$$\sum_{i=0}^{N} F_{x,i} = 0 \tag{48}$$

l'indice x pouvant être remplacé par y ou z. Cette relation résulte du fait que les axes Oxyz suivent la molécule dans ses mouvements de translation ; (on se souvient que O est confondu avec le centre de résistance de la molécule). On peut d'ailleurs vérifier (48) de la façon suivante. On considère $\boldsymbol{F}_u$ défini par $\boldsymbol{F}_x = \boldsymbol{Q}^{-1T}\boldsymbol{F}_u$; alors

$$\nu_p F_{u,p} = -f(\dot{u}_p - \dot{u}^0_{l,p}). \tag{49}$$

Par suite $F_{u,0}$ est nul, et l'on peut remplacer $\boldsymbol{Q}^{-1T}\boldsymbol{F}_u$ par $\boldsymbol{Q}^{-1T}\boldsymbol{M}(\boldsymbol{M}')^{-1}\boldsymbol{F}_u$ où $\boldsymbol{M}'$ désigne une matrice diagonale telle que $\mu'_p = \mu_p$ pour $p \neq 0$ et $\mu_0 = c$, c étant un nombre quelconque différent de zéro. (L'inverse de $\boldsymbol{M}'$ est défini, alors que l'inverse de $\boldsymbol{M}$ ne l'est pas.) D'après (14) on peut donc écrire :

$$\boldsymbol{F}_x = \boldsymbol{AQ}(\boldsymbol{M}')^{-1}\boldsymbol{F}_u \tag{50}$$

qui entraîne (48) à cause de la forme de $\boldsymbol{A}$.

La formule de Burgers, appliquée au cas présent, conduit alors à l'expression suivante de la viscosité intrinsèque :

$$[\eta] = (N_a / M\eta_0\, G) < \sum_{i=0}^{N} z_i\, F_{x,i} > \tag{51}$$

N_a est le nombre d'Avogadro, M la masse moléculaire et η_0 la viscosité du solvant.

Il faut noter que Oseen avait considéré une force agissant sur un liquide animé initialement d'une vitesse uniforme, ce qui n'est pas le cas ici ; de plus, Burgers a utilisé une forme simplifiée du résultat d'Oseen, valable aux faibles vitesses. La formule (51) n'est donc qu'approchée, et il n'est pas impossible qu'elle élimine certains termes non newtoniens. Nous supposerons que ces termes éventuels sont négligeables ; il suffit alors de calculer $< \sum_{i=0}^{N} z_i\, F_{x,i} >$. Cette quantité est égale à $\sum_{p=1}^{N} < w_p\, F_{u,p} >$; d'après (49) elle s'écrit aussi :

$$f \sum_{p=1}^{N} \nu_p^{-1} < w_p(\dot{u}^0_{l,p} - \dot{u}_p) >.$$

(*a*) Viscosité interne petite. — En remplaçant $\dot{u}^0_{l,p}$ et $\dot{u}_p = \dot{u}_{\Omega,p} + \dot{u}_{d,p}$ par leurs valeurs tirées de (5), (34), (36), et en se servant de (31), (32), (33) avec $\Omega = G/2$, il vient :

$$< \sum_{i=0}^{N} z_i\, F_{x,i} > = f\,\delta \sum_{p=1}^{N} \mu_p(1 + \rho_p^2\,\nu_p^2\,\tau_p^2\,G^2) < u_p\, w_p >. \tag{52}$$

Les relations (31), (32), (33) fournissent également $< u_p\, w_p >$:

$$< u_p\, w_p > = \frac{D\tau_p\, G}{\delta\mu_p} \frac{1}{1 + \rho_p\,\nu_p(2 + \rho_p\,\nu_p)\,\tau_p^2\,G^2} \tag{53}$$

ce qui donne :

$$[\eta] = \frac{N_a\, kT}{2M\,\eta_0\,\delta} \sum_{p=1}^{N} \frac{1}{\lambda_p} \frac{1 + \rho_p^2\,\nu_p^2\,\tau_p^2\,G^2}{1 + \rho_p\,\nu_p(2 + \rho_p\,\nu_p)\,\tau_p^2\,G^2}. \tag{54}$$

Pour $G = 0$, on retrouve le résultat connu [9, 12*a*]

$$[\eta]_0 = \frac{N_a\, l^2 f}{6M\,\eta_0} \sum_{p=1}^{N} 1/\lambda_p. \tag{55}$$

En explicitant les ρ_p, ν_p, τ_p dans (54) on a finalement :

$$\frac{[\eta]}{[\eta]_0} = 1 - \frac{\mathcal{M}\mathcal{N}\, G^2}{3\pi^2\,\sigma^2} \sum_{p=1}^{N} \frac{1}{p\lambda_p^2\,\mathcal{A}} \tag{56}$$

avec

$$\mathcal{A} = 1 + \frac{\mathcal{N}\, G^2}{3\pi^2 p\lambda_p}\left(\frac{\mathcal{M}}{\sigma} + \frac{\lambda_p\,\mathcal{N}}{12\pi^2\, p}\right). \tag{57}$$

On a posé en outre :

$$\mathcal{M} = M[\eta]_0\,\eta_0/RT, \qquad \mathcal{N} = \mathcal{F}\, L^2/kT, \qquad \sigma = \sum_{p=1}^{N} 1/\lambda_p$$

R est la constante des gaz parfaits et L^2 l'écart quadratique moyen entre les extrémités de la chaîne. Lorsque G n'est pas trop grand la somme (56) converge rapidement de sorte qu'il suffit de retenir les N' premiers termes avec $N' \ll N$; le résultat est alors indépendant de N ; on verra plus loin que cette approximation est valable dans un large domaine de gradients.

La relation (56) est valable quelle que soit l'intensité des interactions hydrodynamiques. Pour obtenir les formules convenant aux deux cas où les interactions sont respectivement faibles et fortes il suffit d'expliciter les λ_p.

Lorsque les interactions sont faibles, on a $\lambda_p = 4\sin^2[p\pi/2(N+1)]$ et pour $p \ll N$ on peut prendre $\lambda_p = \pi^2 p^2/N^2$; la relation (56) devient alors

$$\frac{[\eta]}{[\eta]_0} = 1 - \frac{12\mathcal{M}\mathcal{N}\, G^2}{\pi^2} \sum_{p=1}^{N} 1\Big/\left[p^5 + \frac{\mathcal{N}\, G^2}{\pi^4}\left(2p^2\mathcal{M} + \frac{p^3\,\mathcal{N}}{36}\right)\right]. \tag{58}$$

Lorsque les interactions sont fortes il n'est pas possible d'exprimer les λ_p en fonction de p de façon simple ; les expressions (56) et (57) étant homogènes en λ_p on peut remplacer les λ_p par des quantités qui leur sont proportionnelles ; il est ici avantageux d'utiliser les λ'_p (proportionnels aux λ_p) pour lesquels Zimm, Roe et Epstein [12b] ont dressé une table de valeurs numériques. Les relations (56) et (57) deviennent ainsi :

$$\frac{[\eta]}{[\eta]_0} = 1 - \frac{\mathcal{M}\mathcal{N}\, G^2}{3\pi^2\,\sigma'^2} \sum_{p=1}^{N} \frac{1}{p\lambda'^2_p \mathcal{A}} \qquad (59)$$

$$\mathcal{A} = 1 + \frac{\mathcal{N}\, G^2}{3\pi^2 p \lambda'_p}\left(\frac{\mathcal{M}}{\sigma'} + \frac{\lambda'_p \mathcal{N}}{12\pi^2\, p}\right) \qquad (60)$$

avec

$$\sigma' = \sum_{p=1}^{N} 1/\lambda'_p = 0{,}584.$$

Dans les deux cas (58) et (59) le développement de $[\eta]$ suivant les puissances de G ne contient que des termes de degré pair. Le terme en G^2 dans (59) est identique à celui que j'avais donné antérieurement [10e].

(*b*) Viscosité interne très grande. — On a ici

$$< \sum_{i=0}^{N} z_i\, F_{x,i} > = f \sum_{p=1}^{N} \nu_p^{-1} < w_p^2 (G - \Omega) >. \qquad (61)$$

D'après (33) on peut remplacer $< \Omega w_p^2 >$ par $1/2 < \Omega(u_p^2 + w_p^2) >$; en se servant de (45) on voit que

$$< \sum_{i=0}^{N} z_i\, F_{x,i} > = \frac{1}{2} f G \sum_{p=1}^{N} \nu_p^{-1} < w_p^2 > \qquad (62)$$

ce qui donne

$$[\eta] = \frac{1}{2}\frac{f N_a}{M\,\eta_0} \sum_{p=1}^{N} \nu_p^{-1} < w_0^2 >. \qquad (63)$$

L'expression de $[\eta]_0$ est la même qu'en (55). On peut calculer $< w_p^2 >$ par (47) ; on obtient ainsi si les interactions hydrodynamiques sont faibles :

$$[\eta]/[\eta]_0 = 1 - 1{,}71\, \mathcal{M}^2\, G^2 + \ldots \qquad (64)$$

et si les interactions sont fortes

$$[\eta]/[\eta]_0 = 1 - 0{,}72\, \mathcal{M}^2\, G^2 + \ldots \qquad (65)$$

Signalons qu'en utilisant le modèle de l'haltère, W. Kuhn et H. Kuhn ont obtenu, pour le cas (*b*), une formule valable dans un large domaine de gradients [1, 24]. Le coefficient numérique qu'ils ont donné pour le terme en $\mathcal{M}^2\, G^2$ dans le développement de $[\eta]/[\eta]_0$ est intermédiaire entre ceux des formules (64) et (65) ci-dessus.

11. Biréfringence d'écoulement : angle d'extinction. — On appellera χ le plus petit des angles que font les lignes neutres avec les axes à 45° de la direction de l'écoulement. En écrivant que l'angle χ (angle d'extinction) définit les directions principales du tenseur des polarisabilités on obtient :

$$\operatorname{tg} 2\chi = \frac{1}{2}\, \frac{\sum_{p=1}^{N} \mu_p < u_p^2 - w_p^2 >}{\sum_{p=1}^{N} \mu_p < u_p\, w_p >}. \qquad (66)$$

(*a*) Viscosité interne petite. — A l'aide de (31) et (32) avec $\Omega = G/2$ et de (53) la relation précédente devient :

$$\operatorname{tg} 2\chi = \frac{\sum_{p=1}^{N} (1 + \rho_p\, \nu_p)\, \tau_p^2\, G^2/[1 + \rho_p\, \nu_p(2 + \rho_p\, \nu_p)\, \tau_p^2\, G^2]}{\sum_{p=1}^{N} \tau_p\, G/[1 + \rho_p\, \nu_p(2 + \rho_p\, \nu_p)\, \tau_p^2\, G^2]} \qquad (67)$$

En explicitant les ρ_p, ν_p, τ_p :

$$\operatorname{tg} 2\chi = \frac{\mathcal{M}\, G}{\sigma}\, \frac{\sum_{p=1}^{N} [1 + \lambda_p \sigma \mathcal{N}/6\pi^2\, p\mathcal{M}]/\lambda_p^2 \mathcal{A}}{\sum_{p=1}^{N} 1/\lambda_p\, \mathcal{A}} \qquad (68)$$

Pour G petit la formule (68) donne

$$\operatorname{tg} \alpha = \left(\frac{\operatorname{tg} 2\chi}{2\,G}\right)_{G=0} = \frac{1}{2\sigma}\left[\frac{\mathcal{M}}{\sigma}\sum_{p=1}^{N} 1/\lambda_p^2 + \frac{\mathcal{N}}{6\pi^2}\sum_{N}^{p=1} 1/\lambda p_p\right]. \qquad (69)$$

Si les interactions hydrodynamiques sont faibles, on obtient ainsi (cf. [10a, 10e]) :

$$\operatorname{tg} \alpha = 0{,}2\, \mathcal{M} + 0{,}0062\, \mathcal{N} \qquad (70)$$

et si les interactions sont fortes (cf. [10c, 10e]) :

$$\operatorname{tg} \alpha = 0{,}1\, \mathcal{M} + 0{,}0045\, \mathcal{N}. \qquad (71)$$

On voit que $\operatorname{tg}\alpha$ se met sous la forme remarquable d'une somme de deux termes, l'un proportionnel à la viscosité du solvant, l'autre proportionnel à la viscosité interne de la molécule. C'est le résultat que j'avais obtenu à l'aide du modèle de la sphère élastique [2] et dont j'ai montré depuis la généralité [25, 26].

Si la viscosité interne est supposée nulle, la formule (68) se réduit à celle qui a été donnée par Zimm [12a].

(*b*) Viscosité interne très grande. — En calculant les moyennes dans (66) à l'aide de (47), on obtient, si les interactions hydrodynamiques sont faibles :

$$\operatorname{tg} \alpha = 0{,}9\, \mathcal{M} \qquad (72)$$

et si elles sont fortes

$$\operatorname{tg} \alpha = 0{,}705\, \mathcal{M}. \qquad (73)$$

J'avais donné antérieurement la relation (72) comme étant valable également dans le cas des

fortes interactions hydrodynamiques [10c,10d]. La différence entre (72) et (73) résulte d'un calcul plus rigoureux de l'effet des interactions.

Lorsque les interactions hydrodynamiques sont fortes, la pente de la courbe tg $\alpha(\eta_0)$ est sept fois plus grande dans le cas (*b*) que dans le cas (*a*).

12. **Grandeur de la biréfringence.** — La présente théorie ne peut fournir l'expression complète de Δn (grandeur de la biréfringence), puisque l'anisotropie du champ interne a été négligée (cf. paragraphe 9) ; je donne néanmoins le résultat, car il est susceptible de fournir des indications utiles.

En calculant l'anisotropie $\gamma_1 - \gamma_1$ des sous-chaînes par la formule de Kuhn et Grün [16], et en limitant le développement de $\gamma_1 - \gamma_1$ au terme en h^2/l^2, on obtient, pour les molécules de faible viscosité interne :

$$[\Delta n] = \left(\frac{\Delta n}{c}\right)_{c=0} = \frac{1}{\sigma} \frac{[\Delta n]_0}{\cos 2\chi} \sum_{p=1}^{N} \frac{1}{\lambda_p \, \mathfrak{L}} \qquad (74)$$

où $[\Delta n]_0$ est la valeur de $[\Delta n]$ pour $G = 0$. J'ai fait ailleurs [10d] le calcul de $[\Delta n]_0$, mais je signale ici que le résultat contenait un coefficient numérique trois fois trop petit ; le résultat exact est :

$$[\Delta n]_0 = \frac{4\pi}{45} \frac{(n_0^2 + 2)^2}{n_0} (\alpha_1 - \alpha_2) \frac{[\eta]_0 \, \eta_0}{kT} \qquad (75)$$

n_0 étant l'indice de réfraction du solvant, α_1 et α_2 les polarisabilités principales du monomère. L'expression (75) de $[\Delta n]_0$ est valable pour les faibles et pour les fortes interactions hydrodynamiques. Elle est valable aussi si la viscosité interne est très grande.

13. **Critères qualitatifs permettant de faire la distinction entre les cas (a) et (b).** — Les phénomènes étant fondamentalement différents dans les deux cas (*a*) et (*b*) envisagés ci-dessus, il importe avant tout, lorsqu'on étudie des molécules en chaînes, de savoir si elles se rapprochent du premier ou du second de ces deux cas dans les conditions de l'expérience.

J'avais proposé, en me fondant sur les résultats obtenus à l'aide du modèle de la sphère élastique, de faire cette distinction en effectuant des mesures d'angle d'extinction dans des solvants de viscosités différentes [2]. En effet, si l'on porte tgα en fonction de η_0 on doit obtenir dans le cas (*a*) un morceau de droite avec ordonnée à l'origine non nulle, tandis que dans le cas (*b*) le prolongement de la droite doit passer par l'origine des coordonnées. Le caractère qualitatif de ce critère permettait d'éviter les comparaisons entre valeurs numériques des grandeurs mesurées et calculées, comparaisons qui sont forcément illusoires lorsque le modèle utilisé par la théorie est simplifié à l'extrême. En même temps, les conclusions restaient valables pour les milieux polydispersés. Les polystyrènes ont ainsi montré un comportement (*a*), même dans les solvants les moins visqueux [2, 17], tandis que les acides désoxyribonucléiques ont montré, soit un comportement (*a*), soit un comportement (*b*), selon que la viscosité du solvant était grande ou petite [27, 17b].

La présente théorie confirme toutes les conclusions antérieures (cf. équations (70) à (73)), et fournit en même temps un autre critère de flexibilité qualitatif lui aussi. Il consiste à porter $[\eta]/[\eta]_0$ en fonction de $\mathcal{M}^2 G^2$ pour différentes fractions d'un même polymère. Dans le cas (*b*) les différentes courbes doivent coïncider, car $[\eta]/[\eta]_0$ est une fonction de $\mathcal{M}^2 G^2$ seulement (cf. [24] ainsi que (64) et (65) ci-dessus) ; au contraire, dans le cas (*a*) les courbes ne coïncident pas, d'après (58), (59), (60). Les polystyrènes ont montré ainsi un comportement (*a*) [10g], comme avec le premier critère ; la même conclusion a été obtenue pour les polyisoprènes [10f].

Mais la théorie qui vient d'être exposée, à la différence des précédentes, n'est pas loin d'être quantitative, ainsi qu'on va le voir ; dès lors des possibilités nouvelles se présentent.

14. **Comparaison des résultats théoriques avec l'expérience. Détermination du coefficient de viscosité interne $\mathcal{F}$.** — 1° Biréfringence d'écoulement. — Lorsque le comportement est de type (*a*), les expériences dans des solvants de viscosités différentes permettent de déterminer le terme de viscosité interne B qui figure dans l'expression de tgα [2]. Leray, rappelons-le, a fait ces mesures avec différentes fractions de polystyrène, et il a trouvé que, pour ce polymère, B est proportionnel à la masse moléculaire M [17].

C'est bien la loi qui résulte de (71) (ou de (70)) ; en effet B est égal à $\mathcal{N}$ multiplié par un coefficient numérique ; or $\mathcal{N}$ est proportionnel à M en première approximation, puisqu'il en est ainsi de L^2 et que $\mathcal{F}$ est indépendant de M. On se souvient que les hypothèses concernant le coefficient de viscosité interne $\mathcal{F}$ ont été choisies précisément pour permettre de retrouver la loi de Leray (cf. paragraphe 4).

La quantité $B^* = B/M$ apparaît ici comme étant caractéristique du polymère. Pour le polystyrène on a $B^* = 5.10^{-11}$ c. g. s.

Par ailleurs on peut procéder à une vérification de la théorie en comparant la valeur mesurée du coefficient angulaire de l'asymptote de la courbe tg$\alpha(\eta_0)$ à la valeur calculée d'après (71) (ou (70)). Cette question a été discutée ailleurs [10d], et je rappellerai simplement que, si l'on tient compte de la polydispersité, on peut obtenir un accord satisfaisant entre les deux valeurs pour le polystyrène.

2° Viscosité non newtonienne. — On voit, d'après (59) et (60), que si B^* est connu, il suffit de mesurer M et η_0 pour pouvoir calculer entièrement $[\eta]$. Autrement dit, lorsqu'on a déterminé B^* par des mesures de biréfringence d'écoulement comme il vient d'être dit, on peut calculer *a priori* la courbe $[\eta](G)$ pour chaque fraction, sans l'aide d'aucun paramètre ajustable, et procéder par conséquent à une vérification particulièrement probante. Dans les calculs numériques il est avantageux d'utiliser l'expression (59) sous la forme suivante :

$$\frac{[\eta]}{[\eta]_0} = 1 - 1{,}706 \sum_{p=1}^{N} \frac{1}{\lambda'_p\left[1 + 1{,}09 \dfrac{\lambda'_p}{p} \dfrac{B^* RT}{[\eta]_0\, \eta_0} + 0{,}0787\, p\lambda'_p \dfrac{RT}{M^2 [\eta]_0\, \eta_0\, B^* G^2}\right.} . \tag{76}$$

Le nombre de termes qu'il faut retenir dans la somme Σ augmente avec la valeur de G. Dans les exemples qui suivent j'ai utilisé une dizaine de termes pour les grandes valeurs de G ($G \sim 10^4$ à $1{,}5.10^4$ sec^{-1}). Au delà de $G = 1{,}5.10^4$ sec^{-1}, le calcul devient en général impraticable, mais à ce moment $[\eta]$ n'est pas loin de sa valeur limite pour G très grand.

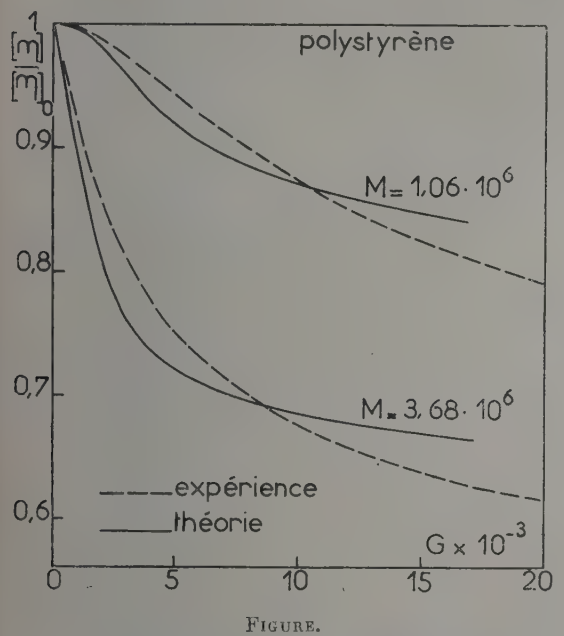


Figure.

Viscosité non newtonienne des polystyrènes. Courbes théoriques d'après l'équation [76]. Courbes expérimentales d'après Čopič [28].

J'ai d'abord examiné le cas des polystyrènes [10h]. Les courbes théoriques et expérimentales reproduites sur la figure ci-dessous concernent des fractions pour lesquelles Čopič a mesuré $[\eta]$ en fonction de G [28]. Les courbes calculées ont été obtenues en donnant à B^* la valeur 5.10^{-11} qui résulte des expériences de biréfringence d'écoulement, et en prenant les valeurs de M et de $[\eta]_0$ indiquées par Čopič.

On voit sur la figure que si l'accord n'est pas total, les courbes calculées sont néanmoins très voisines des courbes expérimentales dans un large domaine de gradients. On notera que la tangente initiale horizontale est visible pour $M = 1{,}06.10^6$, alors qu'elle est complètement inapparente pour $M = 3{,}68.10^6$.

Dans le cas des polyisoprènes, pour lesquels des mesures de viscosité ont été faites par Golub [29], on ne dispose pas des données suffisantes de biréfringence d'écoulement ; il n'est donc pas possible d'effectuer la vérification précédente. On peut néanmoins déterminer B^* de façon à réaliser le meilleur accord entre la courbe théorique $[\eta](G)$ et la courbe expérimentale pour l'une des fractions ; on trouve ainsi $B^* = 10^{-10}$. Ensuite il est possible de calculer les courbes de viscosité pour les autres fractions, et de faire la confrontation comme précédemment. Ici encore l'accord, sans être parfait, peut être considéré comme satisfaisant [10i] (1).

Par contre, les courbes $[\eta](G)$ obtenues par Eisenberg [30] pour des acides désoxyribonucléiques en solution aqueuse ($\eta_0 = 0{,}01$) ne peuvent pas être représentées par la formule (76). Cela n'a rien d'étonnant si l'on se souvient que pour $\eta_0 = 0{,}01$ les acides désoxyribonucléiques sont de type (*b*) [27]. On notera que la formule de Kuhn et Kuhn pour le modèle de l'haltère avec grande viscosité interne [1, 24] permet de représenter assez bien les résultats d'Eisenberg (cf. [30]).

Les exemples qui précèdent montrent que les formules (59) ou (76) sont assez précises pour qu'un accord ou un désaccord numérique devienne significatif, et permette, par exemple, de faire la distinction entre les cas (*a*) et (*b*).

La signification plus précise des formules théoriques rend également possible la détermination de B^*, et par suite celle du coefficient de viscosité interne $\mathcal{F}$, *à partir d'une seule courbe* $[\eta](G)$ (cf. ci-dessus l'exemple des polyisoprènes).

Les mesures de viscosité non newtonienne con-

(1) Dans le cas des polyisoprènes comme dans celui des polystyrènes la courbe théorique est disposée en dessous de la courbe expérimentale pour les faibles valeurs de G, et cette disposition se trouve inversée aux gradients élevés. Une explication possible est que les conditions de validité de la solution [35] ne sont pas remplies de façon rigoureuse (viscosité interne un peu trop grande). Par ailleurs, il ne faut pas oublier que la théorie devient insuffisante pour les grandes valeurs de G, puisque l'on a utilisé la loi de Stokes (équation (2)), et que les équations du mouvement ont été linéarisées (paragraphe 2). Enfin, bien que les différents produits envisagés ci-dessus soient des fractions, il y aurait lieu de tenir compte d'un résidu de polydispersité.

duisent ainsi à un procédé rapide pour déterminer $\mathcal{F}$, comparativement à l'ancienne méthode consistant à mesurer tg α en fonction de η_0.

Il faut remarquer d'ailleurs que l'on pourrait aussi déterminer $\mathcal{F}$ à partir d'une seule valeur de tgα puisqu'il est possible à présent de déterminer séparément le terme proportionnel à η_0 dans l'expression de tg α (équation (71)) ; mais cette dernière méthode ne comporte évidemment pas la même part de contrôle que les précédentes.

On pourrait songer encore à déterminer $\mathcal{F}$ à partir de la courbe $\chi(G)$ en se servant de (68), mais cette formule est bien plus compliquée que (56).

Finalement, la possibilité de déterminer $\mathcal{F}$ à partir des mesures de $[\eta]$ en fonction de G apparaît comme étant l'une des plus intéressantes.

15. Conclusions. — La théorie précédente, fondée sur l'introduction de la viscosité interne à l'aide des coordonnées normales, explique un grand nombre de faits et peut constituer un point de départ pour d'autres études.

En particulier, la théorie fournit les variations de la viscosité intrinsèque en fonction du gradient de vitesse d'une manière presque quantitative pour les molécules en chaînes souples. Il en résulte que les mesures de viscosité dans le domaine non newtonien permettent d'obtenir aisément le coefficient de viscosité interne $\mathcal{F}$. Cette possibilité offre d'intéressantes perspectives, car $\mathcal{F}$ est apparu dans ce qui précède comme étant un paramètre essentiel dans la description des propriétés des molécules en chaînes.

Manuscrit reçu le 10 décembre 1957.

BIBLIOGRAPHIE

[1] Hermans (J. J.), *Physica*, 1943, **10**, 777; Kuhn (W.) et Kuhn (H.), *Helv. Chim. Acta*, 1945, **28**, 1533 ; 1946, **29**, 71, 609.
[2] Cerf (R.), *J. Chim. Phys.*, 1951, **48**, 59, 85 ; *J. Polymer Sc.*, 1954, **12**, 35.
[3] Kramers (H. A.), *Physica*, 1944, **11**, 1.
[4a] Kirkwood (J. G.) et Riseman (J.), *J. Chem. Phys.*, 1948, **16**, 565.
[4b] Riseman (J.) et Kirkwood (J. G.), Chapitre 13 dans « Rheology », Acad. Press, 1956.
[5] Karguine (W. A.) et Slonimsky (G. L.), *J. Fiz. Khim.*, 1948, **23**, 563.
[6] Peterlin (A.), Les grosses molécules en solution, Collège de France, Paris, 1948, 70.
[7a] Gotlieb (J. J.) et Volkenstein (M. V.), *Doklady Acad. Nauk.*, 1953, **89**, 821.
[7b] Gotlieb (J. J.) et Volkenstein (M. V.), *J. Phys. Techn.*, U. R. S. S., 1953, **23**, 1936.
[8] Bueche (F.), *J. Chem. Phys.*, 1954, **22**, 1570.
[9] Rouse (P. E.), *J. Chem. Phys.*, 1953, **21**, 1272.
[10a] Cerf (R.), *C. R. Acad. Sc.*, 1955, **240**, 531.
[10b] Cerf (R.), *C. R. Acad. Sc.*, 1955, **241**, 496.
[10c] Cerf (R.), *C. R. Acad. Sc.*, 1955, **241**, 1458.
[10d] Cerf (R.), *J. Polymer Sc.*, 1957, **23**. 125.
[10e] Cerf (R.), *C. R. Acad. Sc.*, 1956, **243**, 1875.
[10f] Cerf (R.), *C. R. Acad. Sc.*, 1957, **244**, 456.
[10g] Cerf (R.), *J. Polymer Sc.*, 1957, **25**. 247.
[10h] Cerf (R.), *C. R. Acad. Sc.*, 1957, **245**, 1062.
[10i] Cerf (R.), *Nature*, 1958, **181**, 558.
[11] Van Beek (L. H. J.), *Thèse*, Leiden, 1955.
[12a] Zimm (B. H.), *J. Chem. Phys.*, 1956, **24**, 269.
[12b] Zimm (B. H.), Roe (G. M.) et Epstein (L. F.), *J. Chem. Phys.*, 1956, **24**, 279.
[13] Oseen (C. W.), *Hydrodynamik*, Leipzig, 1927.
[14] Burgers (J. M.), Second Report, Acad. Sc. Amsterdam, 1938, **16**, Chap. III.
[15] Chandrasekhar (S.), *Rev. Mod. Phys.*, 1943, **15**, 1.
[16] Kuhn (W.) et Grün (F.), *Kolloid Z.*, 1942, **101**, 248.
[17a] Leray (J.), *C. R. Acad. Sc.*, 1955, **241**, 1741.
[17b] Leray (J.), *J. Polymer Sc.*, 1957, **23**, 167.
[18a] Debye (P.), *J. Chem. Phys.*, 1946, **14**, 636.
[18b] Debye (P.) et Bueche (A. M.), *J. Chem. Phys.*, 1948, **16**, 573.
[19] Sadron (Ch.), *J. Physique Rad.*, 1937, **8**, 481.
[20] Čopič (M.), *J. Chem. Phys.*, 1957, **26**, 1382.
[21] Čopič (M.), *J. Chim. Phys.*, 1956, **53**, 440.
[22] Peterlin (A.) et Čopič (M.), *J. Appl. Phys.*, 1956, **27**, 434.
[23] Ikeda (Y.), *J. Phys. Soc.*, Japon, 1957, **12**, 378.
[24] Kuhn (W.), Kuhn (H.) et Buchner (P.), *Erg. Ex. Nat. Wiss.*, 1951, **25**, 1.
[25] Cerf (R.), *J. Chim. Phys.*, 1955, **52**, 53.
[26] Cerf (R.), *J. Polymer Sc.*, 1956, **20**, 216.
[27] Schwander (H.) et Cerf (R.), *Helv. Chim. Acta*, 1951, **34**, 436.
[28] Čopič (M.), *J. Chim. Phys.*, 1957, **54**, 348.
[29] Golub (M.), *J. Phys. Chem.*, 1956, **60**, 431.
[30] Eisenberg (H.), *J. Polymer Sc.*, 1957, **25**, 257.

LE GRAVITON EN THÉORIE FONCTIONNELLE DES CORPUSCULES

Par JEAN-LOUIS DESTOUCHES,
Institut Henri-Poincaré, Paris.

Résumé. — Équations fondamentales pour le corpuscule fondu de spin maximum 2 (graviton) en théorie fonctionnelle des corpuscules. Différentes formes de ces équations. Formes explicites. Grandeurs physiques attachées au corpuscule fondu de spin maximum 2. Équations des champs associés à un tel corpuscule. Classification de ces équations en sous-systèmes.

Abstract. — Fundamental equations for the particle of maximum spin 2 (graviton), in the functional theory of particles. Various forms of these equations. Explicit forms. Physical fields of a particle of maximum spin 2. Their equations. Classification of these equations into sub-systems.

1. **Le graviton et le photon.** — La méthode de fusion s'applique au cas d'un nombre quelconque de particules élémentaires. Mais, en dehors du cas de la fusion de deux corpuscules examiné en [1], il n'y a pour le moment qu'un autre cas physiquement intéressant : celui de la fusion de quatre corpuscules élémentaires. On montre que le corpuscule ainsi obtenu a un spin maximum 2 et comprend des états de spin 0, 1, 2. La partie spin 2 (y compris une partie spin 0) pour un corpuscule neutre de masse très faible constitue le *graviton* ; le graviton est au champ de gravitation ce que le photon est au champ électromagnétique, tandis que les parties spin 1 s'identifient avec le photon étudié en [1].

On a ainsi, en mécanique ondulatoire linéaire usuelle, une sorte de théorie unitaire de la gravitation et de l'électromagnétisme d'un type tout à fait différent des autres théories unitaires qui elles dérivent de la relativité générale. On obtient de cette façon, comme équations du champ de gravitation, l'approximation linéaire des formules d'Einstein [2].

Si nous traitons le corpuscule de spin maximum 2 en théorie fonctionnelle, c'est-à-dire par une méthode semblable à celle développée pour le photon [1] nous aurons des équations non linéaires et cette fois le rapprochement avec la théorie de la gravitation d'Einstein sera plus complet, on ne se bornera plus à l'approximation linéaire. Mais il y a plus : la théorie fonctionnelle permettra de faire un rapprochement entre la théorie unitaire corpusculaire issue de la méthode de fusion, et les théories unitaires de la gravitation et de l'électromagnétisme, notamment la dernière théorie d'Einstein qui fournit à la fois gravitation et électromagnétisme non linéaire. On obtiendra donc ainsi un pont entre les théories microphysiques et les théories issues de la relativité générale, c'est-à-dire les bases d'une théorie super-unitaire des champs et des corpuscules, de la gravitation et de l'électromagnétisme.

2. **Les équations fondamentales.** — Considérons deux corpuscules et deux anticorpuscules de Dirac. Soit

$$\mathfrak{L}\psi = 0, \qquad \mathfrak{L}^* \varphi = 0$$

l'équation de Dirac et son adjointe prises soit sous forme de Dirac, soit sous forme de von Neumann. Nous obtiendrons les opérateurs $\mathfrak{L}_A$, $\mathfrak{L}_B$, $\mathfrak{L}_C$, $\mathfrak{L}_D$ obtenus par fusion en posant

$$\mathfrak{L}_A =_d \mathfrak{L} \odot \mathbf{1} \odot \mathbf{1} \odot \mathbf{1}, \quad \mathfrak{L}_B =_d \mathbf{1} \odot \mathfrak{L}^* \odot \mathbf{1} \odot \mathbf{1}, \quad (1)$$
$$\mathfrak{L}_C =_d \mathbf{1} \odot \mathbf{1} \odot \mathfrak{L} \odot \mathbf{1}, \quad \mathfrak{L}_D =_d \mathbf{1} \odot \mathbf{1} \odot \mathbf{1} \odot \mathfrak{L}^*.$$

Les quatre équations fondamentales du corpuscule de spin maximum 2 en théorie fonctionnelle seront alors

$$\mathfrak{L}_A\, u = Q_A, \; \mathfrak{L}_B\, u = Q_B, \; \mathfrak{L}_C\, u = Q_C \; \; \mathfrak{L}_D\, u = Q_D. \quad (2)$$

Les quatre termes non linéaires Q_A, Q_B, Q_C, Q_D devront satisfaire à des conditions de compatibilité de façon que ces quatre équations admettent des solutions u convenables. Une fonction u comportera $4^4 = 256$ composantes. De cette façon, on obtient le corpuscule fondu par fusion de 4 corpuscules de Dirac. (On peut aussi l'obtenir par fusion de deux photons.)

3. **Transformation des équations.** — On peut transformer les équations (2) par des combinaisons linéaires, par exemple poser :

$$\frac{1}{2}(\mathfrak{L}_A - \mathfrak{L}_B)\, u = \frac{1}{2}(Q_A - Q_B) \; ;$$
$$\frac{1}{2}(\mathfrak{L}_C - \mathfrak{L}_D)\, u = \frac{1}{2}(Q_C - Q_D) \quad (3)$$
$$\frac{1}{2}(\mathfrak{L}_A + \mathfrak{L}_B)\, u = \frac{1}{2}(Q_A + Q_B) \; ;$$
$$\frac{1}{2}(\mathfrak{L}_C + \mathfrak{L}_D)\, u = \frac{1}{2}(Q_C + Q_D). \quad (4)$$

ou encore

$$\frac{1}{4}(\mathfrak{L}_A - \mathfrak{L}_B + \mathfrak{L}_C - \mathfrak{L}_D)\, u = \frac{1}{4}(Q_A - Q_B + Q_C - Q_D) \tag{5}$$

$$\frac{1}{4}(\mathfrak{L}_A - \mathfrak{L}_B - \mathfrak{L}_C + \mathfrak{L}_D)\, u = \frac{1}{4}(Q_A - Q_B - Q_C + Q_D) \tag{6}$$

$$\frac{1}{4}(\mathfrak{L}_A + \mathfrak{L}_B + \mathfrak{L}_C + \mathfrak{L}_D)\, u = \frac{1}{4}(Q_A + Q_B + Q_C + Q_D) \tag{7}$$

$$\frac{4}{1}(\mathfrak{L}_A + \mathfrak{L}_B - \mathfrak{L}_C - \mathfrak{L}_D)\, u = \frac{1}{4}(Q_A + Q_B - Q_C - Q_D) \tag{8}$$

La compatibilité entre les termes Q peut s'exprimer d'une façon analogue à celle faite pour le cas du corpuscule fondu issu de deux corpuscules de Dirac [1], par exemple en exprimant que les Q sont tels que les équations qui sont conséquences d'autres équations en théorie linéaire le demeurent encore ici. Alors en tenant compte des résultats de Mme Tonnelat [2], on exprimera par exemple que les deux équations (3) entraînent les deux équations (4) si l'opérateur $\mathfrak{L}$ est celui de von Neumann, ou encore que (5) et l'une de (6), (7), (8) entraîne les deux autres.

La forme (5), (6), (7), (8) met en évidence les opérateurs fondamentaux du corpuscule fondu. Ils satisfont à l'équation caractéristique du spin maximum 2.

4. **Explicitation des équations.** — Il peut être utile d'expliciter les équations précédentes. Pour mieux mettre en évidence les variances dans l'espace-temps de la relativité restreinte, adoptons l'espace-temps de Minkowski avec coordonnées cartésiennes (ce qui évite de distinguer entre indices covariants et contrevariants)

$$x_1 = x, \quad x_2 = y, \quad x_3 = z, \quad x_4 = ict\,;$$
$$s^2 = x_1^2 + x_2^2 + x_3^2 + x_4^2$$

et prenons l'opérateur $\mathfrak{L}$ sous la forme de von Neumann en adoptant la règle de sommation selon laquelle on somme sur tout indice répété dans un produit (ici μ) :

$$\mathfrak{L}_\gamma =_d \gamma_\mu \partial_\mu - \frac{M}{4}, \qquad \mathfrak{L}_\gamma^+ =_d \partial_\mu \gamma_\mu^+ + \frac{M}{4} \tag{9}$$

avec

$$M = \frac{1}{\hbar}\mu_0 c, \qquad \partial_\mu = \frac{\partial}{\partial x_\mu} \tag{10}$$

μ_0 est la masse du corpuscule fondu ; les opérateurs γ sont les opérateurs de von Neumann pour l'électron de Dirac.

Les équations (2) s'explicitent alors immédiatement, compte tenu des définitions (1) et de (9).

Posons

$$\Gamma_{A\mu} =_d \gamma_\mu \odot 1 \odot 1 \odot 1, \quad \Gamma_{B\mu} = 1 \odot \gamma_\mu^+ \odot 1 \odot 1,$$
$$\Gamma_{C\mu} =_d 1 \odot 1 \odot \gamma_\mu \odot 1, \quad \Gamma_{D\mu} = 1 \odot 1 \odot 1 \odot \gamma_\mu^+. \tag{11}$$

On voit immédiatement que les Γ ont leur carré égal à l'unité, que des Γ de même indice capitale anticommutent entre eux tandis que des Γ d'indice capitale différents commutent entre eux ; on a ainsi :

$$\left[\frac{1}{2}(\Gamma_{A\mu} - \Gamma_{B\mu})\,\partial_\mu - M\right] u_{iklm} = \frac{1}{2}(Q_{Aiklm} - Q_{Biklm})\,; \tag{3'}$$

$$\left[\frac{1}{2}(\Gamma_{C\mu} - \Gamma_{D\mu})\,\partial_\mu - M\right] u_{iklm} = \frac{1}{2}(Q_{Ciklm} - Q_{Diklm})$$

$$\frac{1}{2}(\Gamma_{A\mu} + \Gamma_{B\mu})\,\partial_\mu\, u_{iklm} = \frac{1}{2}(Q_{Aiklm} + Q_{Biklm}) \tag{4'}$$

$$\frac{1}{2}(\Gamma_{C\mu} + \Gamma_{D\mu})\,\partial_\mu\, u_{iklm} = \frac{1}{2}(Q_{Ciklm} + Q_{Diklm}).$$

Les équations (3′) contiennent la masse M du corpuscule tandis que (4′) ne la contiennent pas. Les premières équations de (3′) et (4′) sont les équations sous forme + et — en γ de l'un des photons composants, de même les secondes équations (3′) et (4′) sont les équations de l'autre photon composant. La compatibilité de (3′) et (4′) s'établit alors exactement de la même façon que celle établie pour le photon [1] et l'on obtient une équation entre Q_A et Q_B de forme semblable à celle obtenue pour le photon, et une autre de forme identique entre Q_A et Q_B (à noter toutefois que dans le cas du photon, en [1] la forme de Dirac pour $\mathfrak{L}$ a été adoptée tandis qu'ici, nous avons pris celle de von Neumann et qu'il faut donc passer des α aux γ).

Les équations (5) à (8) s'explicitent alors ainsi :

$$[(\Gamma_{A\mu} - \Gamma_{B\mu} + \Gamma_{C\mu} - \Gamma_{D\mu})\,\partial_\mu - M]\, u_{iklm} = (Q_{Aiklm} - Q_{Biklm} + Q_{Ciklm} - Q_{Diklm}). \tag{5'}$$

$$(\Gamma_{A\mu} - \Gamma_{B\mu} - \Gamma_{C\mu} + \Gamma_{D\mu})\,\partial_\mu\, u_{iklm} = (Q_{Aiklm} - Q_{Biklm} - Q_{Ciklm} + Q_{Diklm}) \tag{6'}$$

$$(\Gamma_{A\mu} + \Gamma_{B\mu} + \Gamma_{C\mu} + \Gamma_{D\mu})\,\partial_\mu\, u_{iklm} = (Q_{Aiklm} + Q_{Biklm} + Q_{Ciklm} + Q_{Diklm}) \tag{7'}$$

$$(\Gamma_{A\mu} + \Gamma_{B\mu} - \Gamma_{C\mu} - \Gamma_{D\mu})\,\partial_\mu\, u_{iklm} = (Q_{Aiklm} + Q_{Biklm} - Q_{Ciklm} - Q_{Diklm}). \tag{8'}$$

On voit que seule l'équation (5′) contient la masse M du corpuscule fondu, les trois autres équations sont indépendantes de la masse.

5. **Séparation du temps.** — On peut séparer le terme en temps dans les équations (2), c'est-à-dire les mettre sous la forme de Dirac ; nous poserons

$$\partial_{ct} =_d \frac{1}{c}\frac{\partial}{\partial t}.$$

Les équations (2) s'explicitent alors en

$$\partial_{ct}\, u_{iklm} = (\alpha_{Aj}\, \partial_j + iM\, \alpha_{A4})\, u_{iklm} + Q_{Aa,iklm} \qquad (12)$$
$$(j = 1, 2, 3).$$

avec trois autres équations semblables obtenues en remplaçant l'indice A par B, C, D. On a alors

$$\Gamma_{Aj} = i\, \alpha_{A4}\, \alpha_{Aj}, \qquad \Gamma_{A4} = \alpha_{A4}$$
$$\Gamma_{Bj} = i\, \alpha_{B4}\, \alpha_{Bj}, \qquad \Gamma_{B4} = -\alpha_{B4}$$

et des relations semblables avec les indices C et D. Les opérateurs α se déduisent des $\boldsymbol{\alpha}$ de Dirac par fusion comme les $\boldsymbol{\Gamma}$ se déduisent des $\boldsymbol{\gamma}$ de von Neumann par les formules (11). De même, les Q_{Aa}, Q_{Ba}, Q_{Ca}, Q_{Da} se déduisent de Q_A, Q_B, Q_C, Q_D comme les α des $\boldsymbol{\Gamma}$. Par addition et soustraction, on peut répartir les équations (12) en deux groupes : l'un contenant ∂_t, équations d'évolution, l'autre ne contenant pas ∂_t, soit :

$$\partial_{ct}\, u_{iklm} = \left(\frac{\alpha_{Aj} + \alpha_{Bj}}{2}\, \partial_j + iM\, \frac{\alpha_{A4} + \alpha_{B4}}{2}\right) u_{iklm} + \frac{1}{2}\,(Q_{Aa,iklm} + Q_{Ba,iklm}) \qquad (13)$$

$$0 = \left(\frac{\alpha_{Aj} - \alpha_{Bj}}{2}\, \partial_j + iM\, \frac{\alpha_{A4} - \alpha_{B4}}{2}\right) u_{iklm} + \frac{1}{2}\,(Q_{Aa,iklm} - Q_{Ba,iklm}) \qquad (14)$$

et des équations semblables obtenues en remplaçant les indices A par C et B par D. Sous cette forme, les équations obtenues apparaissent comme issues de la fusion de deux photons. La compatibilité des équations de condition avec les équations d'évolution s'exprime alors strictement comme pour le photon dans [1].

On peut aussi faire la combinaison linéaire suivante des équations (12) :

$$\begin{aligned}\partial_{ct}\, u_{iklm} = {} & [(\alpha_{Aj} + \alpha_{Bj} + \alpha_{Cj} + \alpha_{Dj})\, \partial_j \\ & + iM(\alpha_{A4} + \alpha_{B4} + \alpha_{C4} + \alpha_{D4})]\, u_{iklm} \qquad (15) \\ & + (Q_{Aa,iklm} + Q_{Ba,iklm} + Q_{Ca,iklm} + Q_{Da,iklm})\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}0 = {} & (\alpha_{Aj} + \alpha_{Bj} - \alpha_{Cj} - \alpha_{Dj})\, \partial_j \\ & + iM(\alpha_{A4} + \alpha_{B4} - \alpha_{C4} - \alpha_{D4})\, u_{iklm} \\ & + (Q_{Aa,iklm} + Q_{Ba,iklm} - Q_{Ca,iklm} - Q_{Da,iklm})\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}0 = {} & [(\alpha_{Aj} - \alpha_{Bj} + \alpha_{Cj} - \alpha_{Dj})\, \partial_j \\ & + iM(\alpha_{A4} - \alpha_{B4} + \alpha_{C4} - \alpha_{D4})]\, u_{iklm} \\ & + (Q_{Aa,iklm} - Q_{Ba,iklm} + Q_{Ca,iklm} - Q_{Da,iklm})\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}0 = {} & [(\alpha_{Aj} - \alpha_{Bj} - \alpha_{Cj} + \alpha_{Dj})\, \partial_j \\ & + iM(\alpha_{A4} - \alpha_{B4} - \alpha_{C4} + \alpha_{D4})]\, u_{iklm} \\ & + (Q_{Aa,iklm} - Q_{Ba,iklm} - Q_{Ca,iklm} + Q_{Da,iklm}).\end{aligned} \qquad (16)$$

L'équation (15) est une équation d'évolution tandis que les équations (16) sont des équations de condition. On peut exprimer des conditions de compatibilité sur les Q d'une façon analogue à celle faite précédemment. L'équation (15) permet de mettre en évidence l'opérateur hamiltonien

$$\mathfrak{H} = \frac{i\hbar c}{4}\,(\alpha_{Aj} + \alpha_{Bj} + \alpha_{Cj} + \alpha_{Dj})\, \partial_j + \frac{\hbar Mc}{4}\,(\alpha_{A4} + \alpha_{B4} + \alpha_{C4} + \alpha_{D4}).$$

6. **Les grandeurs physiques du corpuscule de spin 2.** — Dans la théorie de l'électromagnétisme développée en [3], les grandeurs électromagnétiques sont apparues au moyen de combinaisons linéaires convenables des fonctions d'ondes physiques u_{ij} du photon. On peut alors considérer u_{ij} comme une matrice de rang 4 et la développer sur la base des matrices $\boldsymbol{\gamma}_k$; les coefficients de ces matrices sont les grandeurs électromagnétiques.

Pour un corpuscule de spin 2, nous pouvons appliquer la même méthode et regarder l'ensemble des composantes u_{ijkl} comme constituant une matrice de rang 16. Nous développons alors cette matrice u selon une base définie à partir des opérateurs $\boldsymbol{\gamma}$. Posons :

$$(\mathfrak{m}^\mu)_{ilpr} = (\gamma^\mu)_{ip} \,.\, \delta_{lr} \,; \qquad (\mathfrak{n}^\mu)_{ilpr} = (\gamma^\mu)^+_{rl} \,.\, \delta_{ip}.$$

Pour préciser la symétrie des différents tenseurs qu'on obtiendra, il faut symétriser la base, ce qui conduit à adopter la base de Mme Tonnelat [2] :

$$u_{iklm} = \sum_{\alpha\beta}^{16} [(\mathfrak{m}^\alpha\, \mathfrak{n}^\beta + \mathfrak{m}^\beta\, \mathfrak{n}^\alpha)\, \Phi_{(\alpha\beta)} + (\mathfrak{m}^\alpha\, \mathfrak{n}^\beta - \mathfrak{m}^\beta\, \mathfrak{n}^\alpha)\, \Phi_{[\alpha\beta]}]$$
$$(\alpha, \beta = 1, \ldots, 16).$$

Ayant le développement de u et des Q, il reste à remplacer u_{iklm} et les Q correspondants dans les équations d'ondes écrites avec les variables d'univers, par exemple dans (5′) et (6′). Utilisons la remarque de Mme Tonnelat selon laquelle on peut les écrire comme des produits de matrices et désignons par Q_{I} et par Q_{II} les termes non linéaires, on a :

$$\partial_\mu[(\mathfrak{m}^\mu - \mathfrak{n}^\mu)\, u - u(\mathfrak{m}^\mu - \mathfrak{n}^\mu)]_{iklm} = 4M(u)_{iklm} + Q_{\mathrm{I}})_{iklm} \qquad (18)$$

$$\partial_\mu[(\mathfrak{m}^\mu + \mathfrak{n}^\mu)\, u - u(\mathfrak{m}^\mu + \mathfrak{n}^\mu)]_{iklm} = (Q_{\mathrm{II}})_{iklm}. \qquad (18)$$

En se reportant à (5′) et (6′), on voit que

$$Q_{\mathrm{I}} = d\, \frac{1}{4}\,(Q_A - Q_B + Q_C - Q_D)$$
$$Q_{\mathrm{II}} = d\, \frac{1}{4}\,(Q_A - Q_B - Q_C + Q_D).$$

Dans (17) et (18), on devra identifier les différents produits $\mathfrak{m}\mathfrak{n}$; mais le premier membre est identique à celui des équations linéaires considérées par Mme Tonnelat ; on peut donc utiliser directement ses résultats. En effectuant cette identification, on constate que certaines grandeurs sont

nulles et que les autres se répartissent en 6 groupes qu'on désigne par (S_2), (S_1), (S'_1), (S''_1), (S'_0), $(S)''_0$.

Les grandeurs nulles sont les coefficients $\Phi_\alpha^{(1)}$ et $\Phi_\alpha^{(2)}$ des termes du développement qui ne font pas intervenir des produits $\mathfrak{m}\mathfrak{n}$ (mais seulement des produits des $\mathfrak{m}$ entre eux et des $\mathfrak{n}$ entre eux) et les ${}_+\Phi'_\mu$ et ${}_+\Phi_{[\mu\nu]}$. Ces grandeurs sont donc analogues à celles constituant les identités de M. Louis de Broglie en théorie du photon.

Les autres grandeurs se distribuent suivant les 6 groupes indiqués ci-dessus. Désignons par j le spin total. Alors à partir de (17) et (18), on obtient les systèmes d'équations où les termes en Q dérivent de Q_{I} et Q_{II} par les développements considérés ci-dessus.

7. **Le système (S_2).** — Conservons ici dans la théorie non linéaire la classification faite par Mme Tonnelat qui subsiste puisque les premiers membres des équations sont inchangés. Mais il n'y a pas séparation des divers systèmes d'équations si les Q sont quelconques. L'un de ces groupes d'équations est :

$$\underset{(S_2)}{j=2}\left\{\begin{array}{l} \partial_\mu \Phi_{(\nu\rho)} - \partial_\nu \Phi_{(\mu\rho)} = - M \Phi_{[\mu\nu]\rho} - Q_{[\mu\nu]\rho} \\ \partial^\rho \Phi_{[\rho\mu]\nu} = - M \Phi_{(\mu\nu)} - Q_{(\mu\nu)} \\ \partial_\mu \Phi_{[\rho\sigma]\nu} - \partial_\nu \Phi_{[\rho\sigma]\mu} = M \Phi_{([\mu\nu][\rho\sigma])} + Q_{([\mu\nu][\rho\sigma])}. \end{array}\right.$$

Ce système est caractérisé par un tenseur symétrique $\Phi_{(\mu\nu)}$.

Pour simplifier l'écriture, nous poserons dans tout ce qui suit :

$$\chi_A = {}_d M \Phi_A + Q_A \tag{19}$$

où A désigne un groupe quelconque d'indices et de parenthèses et crochets. Les parenthèses sont placées autour des paires symétriques et les crochets autour des paires antisymétriques. Aux champs et inductions de la théorie du photon correspondent ici les Φ et les χ ; les Q joueront encore le rôle de polarisations.

Avec ces notations, le système (S_2) devient

$$\underset{(S_2)}{j=2}\left\{\begin{array}{ll} \partial_\mu \Phi_{(\nu\rho)} - \partial_\nu \Phi_{(\mu\rho)} = - \chi_{[\mu\nu]\rho} & (20) \\ \partial^\rho \Phi_{[\rho\mu]\nu} = - \chi_{(\mu\nu)} & (21) \\ \partial_\mu \Phi_{[\rho\sigma]\nu} - \partial_\nu \Phi_{[\rho\sigma]\mu} = \chi_{([\mu\nu][\rho\sigma])}. & (22) \end{array}\right.$$

8. **Les systèmes (S_1), (S'_1), (S''_1).** — Nous avons maintenant trois groupes d'équations correspondant aux systèmes (S_1), (S'_1), (S''_1) de Mme Tonnelat [2], soit :

$$(S_1)\left\{\begin{array}{l} \partial_\mu \Phi_{[\nu\rho]} - \partial_\nu \Phi_{[\mu\rho]} = M \overset{+}{\Phi}_{[\mu\nu]\rho} + \overset{+}{Q}_{[\mu\nu]\rho} \\ \partial^\rho \overset{+}{\Phi}_{[\rho\mu]\nu} = M \Phi_{[\mu\nu]} + Q_{[\mu\nu]} \\ \partial_\mu \overset{+}{\Phi}_{[\rho\sigma]\nu} - \partial_\nu \overset{+}{\Phi}_{[\rho\sigma]\mu} = M \Phi_{[[\mu\nu][\rho\sigma]]} + Q_{[[\mu\nu][\rho\sigma]]} \end{array}\right.$$

$$(S'_1)\left\{\begin{array}{l} \partial_\mu {}_+\Phi_\nu^+ - \partial_\nu {}_+\Phi_\mu^+ = M \Phi'_{[\mu\nu]} + Q'_{[\mu\nu]} \\ \partial^\rho \Phi'_{[\rho\mu]} = M {}_+\Phi_\mu^+ + {}_+Q_\mu^+ \\ \partial_\mu {}_+\Phi_\nu^+ = M {}_0\Phi'_{\mu\nu} + {}_0Q'_{\mu\nu} \\ \partial_\rho \Phi'_{[\mu\nu]} = M \Phi'_{[\mu\nu]\rho} + Q'_{[\mu\nu]\rho} \end{array}\right.$$

$$(S''_1)\left\{\begin{array}{l} \partial_\mu {}_+\Phi_\nu^- - \partial_\nu {}_+\Phi_\mu^- = M \Phi''_{[\mu\nu]} + Q''_{[\mu\nu} \\ \partial^\rho \Phi''_{[\rho\mu]} = M {}_+\Phi_\mu^- + {}_+Q_\mu^- \\ \partial_\mu {}_+\Phi_\nu^- = M {}_0\Phi''_{\mu\nu} + {}_0Q''_{\mu\nu} \\ \partial_\rho \Phi''_{[\mu\nu]} = M \Phi''_{[\mu\nu]\rho} + Q''_{[\mu\nu]\rho}. \end{array}\right.$$

Les équations (S_1) sont le pendant antisymétrique des équations (S_2).

Elles sont liées au tenseur antisymétrique $\Phi_{[\mu\nu]}$.

Les équations (S'_1) et (S''_1) sont les équations maxwelliennes du photon ou du méson étudié dans [1] et [3], avec en outre la définition de deux tenseurs $\chi''_{\mu\nu}$ et $\chi''_{[\mu\nu]\rho}$ qui apparaissent comme des gradients. Les équations (S'_1) et (S''_1) sont liées à des potentiels ${}_+\Phi_\mu^+$ et ${}_+\Phi_\mu^-$. En transposant ici un raisonnement de M. Louis de Broglie [4] pour la théorie linéaire, on peut donner du système (S_1) une forme identique à celle de (S'_1) et (S''_1).

9. **Le groupe (S'_0).** — Le groupe (S'_0) correspond à un spin nul, $j = 0$; on trouve :

$$(S'_0)\left\{\begin{array}{l} \partial_\mu \Phi = - M {}_+\Phi'_\mu - {}_+Q'_\mu \\ \partial^\rho {}_+\Phi'_\rho = - M \Phi + Q \\ \partial_\mu {}_+\Phi'_\nu = \partial_\nu {}_+\Phi'_\mu = M {}_+\Phi_{(\mu\nu)} + {}_+Q_{(\mu\nu)} \end{array}\right.$$

ou en introduisant les fonctions χ :

$$(S'_0)\left\{\begin{array}{ll} \partial_\mu \Phi = - {}_+\chi'_\mu & (23) \\ \partial^\rho {}_+\Phi'_\rho = - \chi & (24) \\ \partial_\mu {}_+\Phi'_\nu = \partial_\nu {}_+\Phi'_\mu = {}_+\chi_{(\mu\nu)}. & (25) \end{array}\right.$$

Ce système entraîne les relations suivantes à condition d'utiliser (25) et (24) :

$$\partial^\rho {}_+\chi_{(\rho\mu)} = - \partial_\mu \chi$$

$$ {}_+\chi_{\mu\mu} = - \chi.$$

Ce groupe (S'_0) fait intervenir l'invariant χ.

On démontre aussi que du groupe (S_2) on peut extraire un groupe (S''_0) de structure analogue à (S'_0).

10. **Non séparation des groupes d'équations.** — Tandis qu'en théorie linéaire, chaque groupe d'équations est séparé des autres et constitue un système indépendant, ici au contraire, si les termes Q sont laissés quelconques, ces groupes ne constituent pas des systèmes indépendants car ils sont liés par les termes Q.

On vérifie aisément que chaque grandeur Φ_α

ou χ_α intervenant dans la théorie satisfait à une équation de propagation de la forme

$$\Box\, \Phi_\alpha = M^2\, \Phi_\alpha + \mathfrak{Q}(\Phi_\alpha)\,; \quad \Box\, \chi_\alpha = M^2\, \chi_\alpha + \mathfrak{Q}(\chi_\alpha)$$

où $\mathfrak{Q}(\Phi_\alpha)$ et $\mathfrak{Q}(\chi_\alpha)$ désignent des expressions analytiques des Q_β qui dépendent de la grandeur Φ_α ou χ_α considérée. Le calcul de ces $\mathfrak{Q}(\Phi_\alpha)$ et $\mathfrak{Q}(\chi_\alpha)$ se fait sans difficulté.

Le résultat de la théorie linéaire selon lequel un corpuscule de spin maximum 2 comprend un graviton, 3 photons, 2 corpuscules à spin nul, se maintient en théorie non linéaire, mais en général il n'y a pas de séparation entre ces divers états de spin ; en général aussi, les 3 photons n'auront pas les mêmes termes non linéaires si l'on ne fait pas d'hypothèses particulièrees sur les termes Q ; il en sera de même pour les deux groupes à spin nul.

Manuscrit reçu le 31 octobre 1957.

BIBLIOGRAPHIE

[1] Aeschlimann (F.), *J. Physique Rad.*, 1957, **18**, 523 et 562; Recherches sur la notion de système physique. Thèse de Doctorat ès Sciences, Paris, juin 1957.
[2] Tonnelat (M. A.), *Ann. Physique*, 2e s., 1942, **17**, 158-208.
[3] Aeschlimann (F.) et Destouches (J.-L.), *J. de Physique Rad.*, 1957, **18**, 632.
[4] Broglie (L. de), *C. R. Acad. Sc.*, 1941, **212**, 657.

REVUE DES LIVRES

Barrett (C. S.), **Structure des métaux.** (1 vol., 16 × 25 cm, 618 p., Dunod, Paris, 1957, 7 900 F.).

Œuvre d'un auteur professeur à l'Institut de Physique des Métaux de l'Université de Chicago, traduit par M. C. Leymonie, Ingénieur E. S. P. C. I., ce livre important, très bien documenté, intéressera nombre de physiciens, car ils y trouveront de précieux renseignements techniques sur les méthodes utilisées par les spécialistes de métallurgie physique en vue de déterminer la structure des métaux. Il contient entre autres des renseignements pratiques sur l'application des rayons X à l'analyse des structures cristallines : Diffraction des rayons X par les cristaux. Méthode de Laue applicable aux cristaux fixes, et à un cristal tournant. Méthode des poudres de Debye et Scherrer. Cet exposé est suivi de considérations générales sur les métaux et alliages (structures cristallines, solutions solides, etc...).

On aborde ensuite des cas plus particuliers, comme l'application des rayons X à la mesure des contraintes dans un métal.

L'auteur traite enfin de la déformation plastique des métaux, de l'étude des glissements dans les cristaux et il aborde la théorie des dislocations, la structure d'un métal écroui, etc...

Certes, ce livre a le mérite d'être complet sur ces questions particulières et correspond à un très gros travail, mais il présente certaines faiblesses, en particulier celle du niveau mathématique des explications théoriques.

Si le lecteur veut s'en convaincre, il lui suffira de comparer, par exemple, le chapitre traitant de la théorie électronique des métaux et alliages (chapitre XIII) avec le chapitre IV du livre de A. H. Cottrell, professeur de Métallurgie physique à l'Université de Birmingham sur la Métallurgie structurale théorique, chapitre qui traite de la même question et publié, en 1955, chez le même éditeur.

L'auteur a pris soin de faire suivre chaque chapitre d'une bibliographie. Il y manque toutefois certains travaux récents.

A. Langevin.

David (P.), **Cours de radioélectricité générale. II. Lampes amplificatrices et transistors** (1 vol., 16 × 25 cm, 287p., Eyrolles, Paris, 1957, 2 800 F.).

Ce livre est un des éléments d'un cours destiné aux ingénieurs des Télécommunications. Il a été entièrement remis à jour.

Au début, on trouvera une excellente introduction où l'auteur, répondant à la question : « Qu'est-ce que l'Électronique ? » donne une définition très claire de la différence entre l'électrotechnique et l'électronique. Cette introduction est suivie d'un exposé théorique sur les principes de l'électronique, court mais complet.

Le chapitre premier traite des différents tubes à vide avec tous les détails techniques nécessaires, mais le fonctionnement de ces tubes ne paraît pas entièrement établi du point de vue théorique. Leurs caractéristiques sont données comme purement empiriques, alors qu'on peut les prévoir théoriquement.

Le chapitre qui traite des amplificateurs paraît aussi, du point de vue de la théorie, un peu succinct pour des ingénieurs, ainsi que celui consacré aux tubes spéciaux pour hyperfréquences.

A. Langevin.

Wilson (J. G.), **Progrès de la physique des rayons cosmiques, III.** (1 vol., 16 × 23 cm, 420 p., North Holland publishing C°, Amsterdam, 1956, 38 Fl.).

Ce volume comme les deux précédents, groupe une série d'études tout à fait à jour sur les rayons cosmiques et les sujets annexes.

1. — Les grandes gerbes de l'atmosphère, par Greisen (K.), de l'Université Cornell.

2. — Données expérimentales sur les mésons K chargés et les hypérons, par Bridge (H. S.), du M. I. T.

3. — Désintégration des particules lourdes neutres instables, par Thomson (R. W.), Université d'Indiana.

4. — Bilan énergétique de la radiation cosmique, par Puppi (G.), Université de Bologne.

Chaque étude est suivie d'une assez longue liste de références (une cinquantaine) et un index des auteurs cités termine l'ouvrage. Comme le signale J. C. Wilson lui-même dans sa préface, le livre, qui donne l'état des questions dans la première moitié de 1955, ne donne, sur les particules instables, que les résultats tirés de l'étude des rayons cosmiques, et les grands accélérateurs de particules ont apporté depuis des résultats nouveaux. Néanmoins, même sur ce sujet et à plus forte raison sur les autres (grandes gerbes, par exemple), cet ouvrage est encore d'actualité.

J. L.

PROPRIÉTÉS DU SEMI-CONDUCTEUR InSb

Par M. Michel RODOT,
Laboratoire du Magnétisme. C. N. R. S., Bellevue.

Résumé. — On fait le point des propriétés du composé semi-conducteur InSb en mettant en lumière l'incertitude qui existe sur deux points importants : la valeur exacte de la masse efficace des électrons d'une part, et leur mode de dispersion d'autre part.

On expose la théorie des effets thermoélectriques et thermomagnétiques dans InSb et on donne des résultats expérimentaux qui tendent à prouver que le mécanisme prédominant de dispersion est la dispersion par les vibrations optiques du réseau.

Abstract. — The properties of the semi-conductor InSb are reviewed, paying special attention to the uncertainty prevailing about two important features : the exact value of the electron effective mass and the mechanism of scattering of the electrons.

The theory of the thermoelectric and thermomagnetic effects in InSb is then given and experimental results are presented which support the idea that scattering by the optical lattice vibrations is the predominant mechanism.

Depuis la découverte par Welker [1] du caractère semi-conducteur de l'antimoniure d'indium, InSb, un grand nombre d'études sur ce composé ont vu le jour. Cet intérêt s'explique par deux raisons. L'une est le besoin qu'ont les physiciens d'élargir le champ des substances semi-conductrices connues, de façon à éprouver les théories précises et assez complètes mises au point sur les semi-conducteurs élémentaires, germanium et silicium, à établir la portée générale de ces théories ou au contraire leur caractère spécifique, à découvrir de nouvelles propriétés. D'autre part, sans concurrencer en aucune manière le germanium et le silicium, des dispositifs à base d'antimoniure d'indium présentent un intérêt pratique non négligeable dû à leur sensibilité soit aux champs magnétiques, soit au rayonnement infra-rouge.

InSb, composé équimoléculaire de deux éléments des colonnes III et IV du tableau de Mendéléev, se rapproche des éléments semi-conducteurs de la colonne IV (Si, Ge, Sn gris). Il a la même structure de diamant et la même distance entre plus proches voisins que l'étain gris (2,80 Å). Mais les liaisons entre atomes ne sont pas exclusivement homopolaires comme dans les éléments ; il y entre une part ionique qui renforce l'énergie de liaison. Ce fait entraîne des conséquences importantes sur le schéma de bande de InSb. Séraphin [2] a montré sur un modèle de Kronig à une dimension que la largeur de bande interdite ΔE doit être accrue, c'est ce que l'expérience confirme ; la masse efficace des électrons est également altérée, et tandis que les études théoriques sur ce sujet [2], [3], [4] donnent des résultats quelque peu divergents, un grand nombre de mesures diverses conduisent à des valeurs de l'ordre du 1/100 de la masse de l'électron au repos, ce qui entraîne pour InSb des propriétés particulières.

Une autre différence avec le silicium et le germanium a été suggérée par certaines expériences : la présence dans le réseau de deux atomes différents pourrait y faire apparaître un autre mécanisme de dispersion (scattering) des porteurs de charge que dans les éléments, à savoir la dispersion par les vibrations optiques du réseau (dispersion « polaire »).

Dans les première et deuxième sections de cet article sont passés en revue, d'une part les propriétés de InSb, d'autre part les différents modes de dispersion dans les semi-conducteurs. On y montrera que la valeur exacte de la masse efficace et le mode de dispersion prépondérant des électrons sont à l'heure actuelle controversés. La troisième et la quatrième section traitent ensuite des propriétés thermo-électriques et thermomagnétiques de InSb, et en particulier des recherches récentes dans ces domaines effectuées aux Laboratoires de Bellevue du C. N. R. S., où sont préparés et étudiés, tant les monocristaux [75] que les films minces [84] d'antimoniure d'indium.

Section I. — Propriétés de l'antimoniure d'indium.

1-*a*. La lacune d'énergie ΔE. — Par rapport à la lacune d'énergie de l'étain gris $\Delta E = 0{,}08$ eV, celle de l'antimoniure d'indium est accrue par la présence de la liaison ionique supplémentaire. Des mesures électriques et optiques permettent de lui attribuer une valeur $\Delta E_0 = 0{,}27$ eV au zéro absolu, $\Delta E = 0{,}17$ eV à 300 °K, et une dépendance avec la température (entre 100 et 300 °K) :

$$\frac{\mathrm{d}(\Delta E)}{\mathrm{d}T} = -2{,}9.10^{-4}\ \mathrm{eV/^{o}C}. \qquad (1.1)$$

L'interprétation précise des mesures optiques est compliquée par la présence de transitions indirectes

qui entraînent une queue d'absorption au delà de la limite fondamentale [5]. La figure 1 montre le

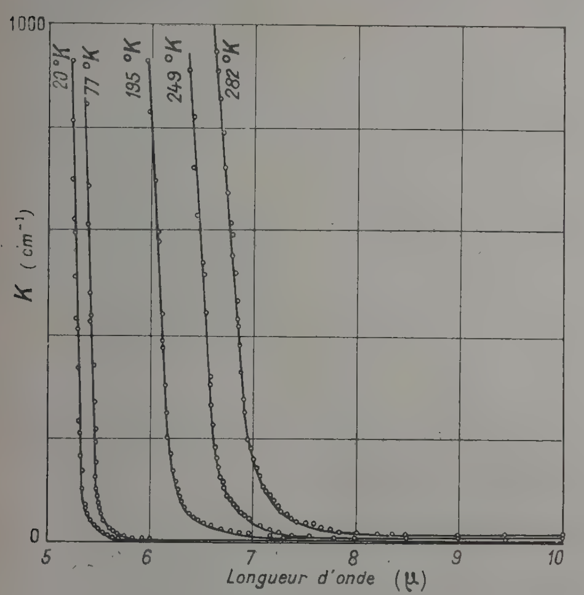


Fig. 1. — Coefficient d'absorption de InSb [5].

coefficient d'absorption pour un échantillon très pur. Pour des échantillons de type n plus impurs, la limite d'absorption évolue vers les faibles longueurs d'onde (effet Burstein, voir paragraphe 1-b). La limite d'absorption fondamentale relativement élevée (7,1 μ à la température ambiante) est un avantage sérieux dans l'emploi de InSb comme *détecteur d'infra-rouge* ; on peut utiliser, pour cette détection, différents effets : la photoconductivité [6], [7], l'effet photo-magnéto-électrique [8], ou l'effet photovoltaïque [9]. Sous ce rapport, une conséquence importante de la valeur faible de ΔE est que la recombinaison des porteurs de charge hors d'équilibre se fait sans intervention de trappes [10], [11], [12].

Quand la température croît, la lacune d'énergie ΔE décroît rapidement ; il en résulte que, pour $T > 400$ °K, le gaz d'électrons dans l'antimoniure d'indium est dégénéré. Comme il est également dégénéré aux basses températures, si $T < 2.10^{-9}\ n^{2/3}$ (n = nombre de porteurs de charge), on peut dire que des échantillons ayant plus de 5.10^{16} porteurs par cm² dans la zone d'exhaustion sont dégénérés quelle que soit la température, et ne peuvent être traités qu'avec la statistique de Fermi-Dirac.

1-b. Les masses efficaces m_n et m_p. — Dès les premières mesures de conductivité et d'effet Hall [1], [13], [14], il apparut que *la mobilité des électrons* dans InSb était très grande. Harman, Willardson et Beer [15] citent des valeurs de 74 000 cm²/V.s à 300 °K et de 500 000 cm²/V.s à 80 °K. Tanenbaum et Maïta [14] attribuèrent les premiers ce fait à une faible valeur de m_n.

La densité d'états dans la bande de conduction

$$N_c = 2(2m_n\,kT)^{3/2}\,h^{-3} \tag{1.2}$$

est faible si m_n est faible. Quand le nombre d'électrons libres augmente, ces électrons occupent dans la bande de conduction des niveaux de plus en plus élevés. C'est ainsi que Burstein [16] expliqua la variation anormale [17], signalée plus haut, de la limite d'absorption avec la pureté des échantillons.

La valeur élevée de μ_n a des conséquences pratiques importantes. L'antimoniure d'indium allie

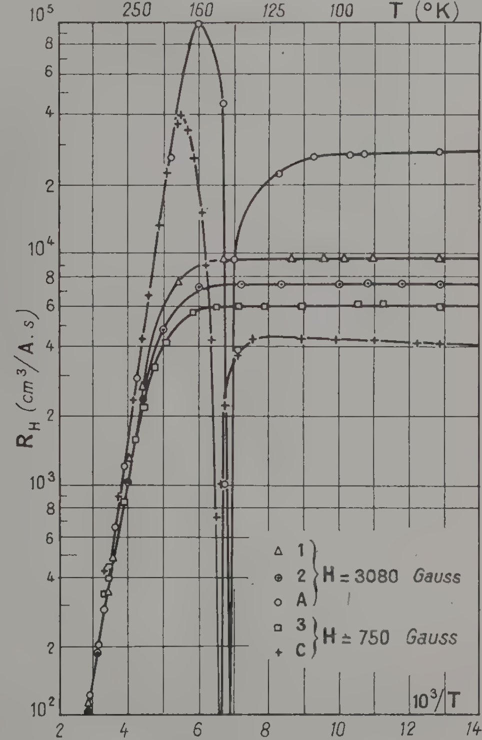


Fig. 2. — Coefficient de Hall en fonction de la température [26]. Les échantillons 1, 2 et 3 sont de type n, de pureté décroissante ; A et C sont de type p, de pureté décroissante.

une forte constante de Hall et une faible résistivité, d'où son application comme élément « *générateur de Hall* » [18], [19] qui peut avoir des fonctions d'amplificateur, de multiplicateur, etc... Une utilisation intéressante de cet élément dans un circuit à réaction a été étudiée récemment par Dumontel [85]. Un autre effet galvanomagnétique utilisable est la *magnétorésistance*.

Celle-ci, proportionnelle dans le cas le plus simple à $(\mu H)^2$ (H = champ magnétique), est très grande pour InSb. Elle a été mesurée par de nombreux

chercheurs [13], [20] à [25] ; Weiss et Welker [21] ont étudié sa dépendance très particulière vis-à-vis de la géométrie de l'échantillon. D'autres ont recherché des renseignements sur la structure de bande qui seront exposés au paragraphe 1-*d*.

Il est beaucoup plus difficile d'estimer *la mobilité des trous* μ_p que celle des électrons, car les effets dus aux trous sont masqués par ceux dus aux électrons même si ceux-ci sont beaucoup moins nombreux.

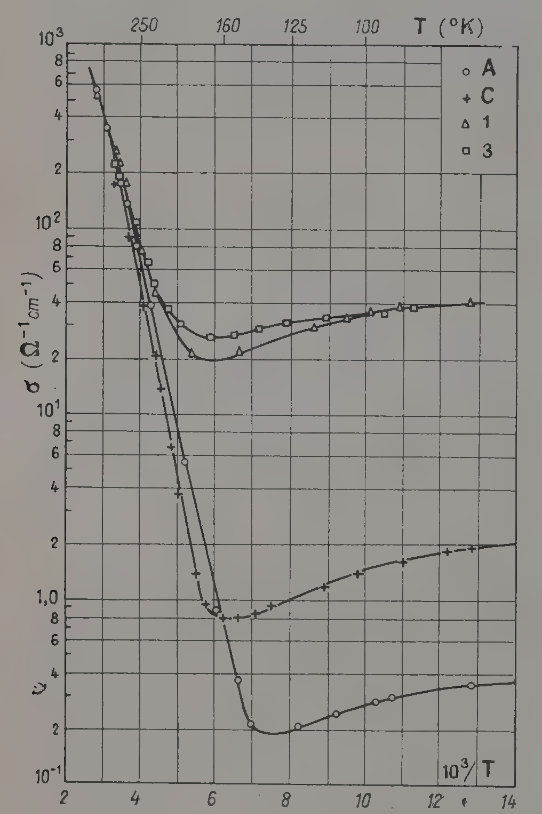


FIG. 3. — Conductivité en fonction de la température [26]. Les échantillons 1, 2 et 3 sont de type *n*, de pureté décroissante ; A et C sont de type *p*, de pureté décroissante.

μ_p est de l'ordre de 9 000 cm²/V.s [26] à 80 °K dans les échantillons les plus purs, soit 55 fois plus faible que μ_n. Le nombre $b = \mu_n/\mu_p$ dépend probablement de la température. Sa grande valeur est cause de l'allure particulière caractéristique des courbes représentant *la conductivité* σ et *l'effet de Hall* R_H en fonction de la température. Ces propriétés ont été étudiées en détail par Madelung et Weiss [27] qui ont donné le principe de l'interprétation, et par Hrostowski et al. [26] qui ont fait les mesures les plus précises sur des échantillons de pureté diverse, mesures illustrées par les figures 2 et 3.

Aux basses températures, R_H est constant ; de sa valeur R_s, on déduit le nombre n_s de porteurs libres à l'exhaustion,

$$n_s = \pm \frac{\lambda}{eR_s} \tag{1.3}$$

(e est la charge de l'électron, les signes + et — s'appliquent respectivement aux échantillons de type p et n. La constante λ vaut l'unité si le champ magnétique est suffisamment élevé ; s'il est faible, la valeur de λ dépend du mode de dispersion des porteurs de charge).

La constante de Hall des échantillons de type n décroît régulièrement quand la température croît ; celle des échantillons de type p décroît, change de signe, passe par un maximum R_{max} puis rejoint la courbe caractéristique du régime intrinsèque. De R_s et R_{max} on peut tirer b par la formule

$$\frac{R_{max}}{R_s} = \frac{b^2}{4(b-1)} \tag{1.4}$$

mais cette formule suppose b indépendant de la température.

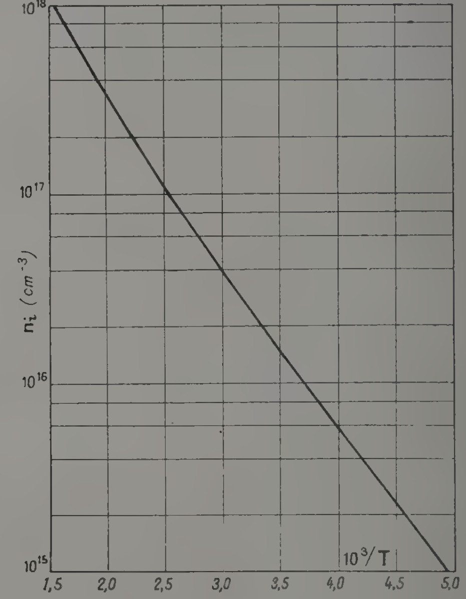


FIG. 4. — Représentation de $n_i(T)$ dans le domaine intrinsèque [26].

Dans le domaine intrinsèque

$$np = n_i^2 - \frac{\lambda}{eR}\left(\frac{\lambda}{eR} \pm n_s\right). \tag{1.5}$$

On sait que, pour un semi-conducteur non dégénéré,

$$n_i^2 = 4h^{-6}(2\pi kT)^3 (m_n . m_p)^{3/2} e^{-\Delta E/kT}. \tag{1.6}$$

Tenant compte de la variation de ΔE avec T (formule 1.1) qui est fournie par l'étude de l'absorption optique, on obtient, ainsi, à partir de la courbe expérimentale $n_i(T)$ (*fig.* 4), $\Delta E_0 = 0{,}27$ eV et

et $m_n m_p \# 0{,}007\ m_0^2$ (m_0 = masse de l'électron au repos).

On ne saurait déduire des mesures de σ et R_H plus que le produit ($m_n . m_p$). Pour avoir m_n et m_p il faut avoir recours à d'autres expériences.

Des résultats approchés peuvent être obtenus de différentes façons. Au moyen de la susceptibilité magnétique [28], on obtient $m_n \# 0{,}028\ m_0$. On peut [14], [26] analyser selon la théorie de Brooks-Herring la dépendance observée de μ vis-à-vis de la concentration en impuretés ionisées, dans la région où ces impuretés sont la cause principale de la dispersion des porteurs de charge, soit $T < 100$ °K environ ; par cette méthode, on a pu obtenir [26] :

$$m_n \# 0{,}015\ m_0 \quad \text{et} \quad m_p \# 0{,}15\ m_0.$$

Cependant l'expérience la plus directe est celle de *résonance de cyclotron*, qui a pu être réalisée de deux façons : en hyperfréquences à 4 °K [29], [30], et dans l'infra-rouge à 300 °K [31], [32]. On a déduit de ces mesures une valeur de la masse efficace des électrons $m_n \# 0{,}013\ m_0$. Vu le caractère particulièrement direct de ces mesures, il y a lieu de considérer actuellement cette valeur comme la plus probable, et de chercher à la confirmer par d'autres mesures. De nombreuses tentatives ont eu lieu pour tirer m_n et m_p de mesures combinées d'effet Hall et de pouvoir thermo-électrique ; mais leur analyse nécessite une hypothèse sur le mode de dispersion des porteurs de charge. Anticipant sur le paragraphe 3-*b* où ces mesures sont décrites, disons simplement que l'on obtient ainsi, avec l'hypothèse « classique » de la dispersion par les phonons acoustiques, une valeur de m_n de l'ordre de 0,030 m_0 à 300 °K, donc différente de celle obtenue par résonance de cyclotron, et de plus variable avec la température de façon peu satisfaisante. Ce fait oblige à tenir pour suspecte l'hypothèse « classique » et montre l'intérêt de mesures complémentaires (voir section 4) pour pouvoir définir, entre tous les modes de dispersion possibles, celui ou ceux qui sont prédominants dans InSb.

1-*c*. Propriétés de InSb aux très basses températures. — Dans InSb de type *n*, on calcule [26] une énergie d'ionisation des donneurs de 10^{-3} eV ; cette ionisation n'a jamais été observée faute d'échantillons assez purs ; dans InSb de type *p*, on a observé [26] une énergie d'ionisation des accepteurs de 7.10^{-3} eV, et de plus, le phénomène de *conduction dans la bande d'impureté* [33], [34], [26] au-dessous de 40 °K. Dans cette zone de température, l'effet Hall passe par un maximum, la conductivité change de pente et la magnétorésistance devient négative. Ce dernier fait a été expliqué par C. Rigaux et J.-M. Thuillier [35] sur la base du dédoublement des niveaux d'énergie dans un champ magnétique. Le fait que cette magnétorésistance négative est bien liée à la conduction dans la bande d'impureté avait été prouvé par Bray [36] par l'étude du phénomène de *claquage réversible* dans InSb : à 4 °K, InSb n'est plus un conducteur ohmique au delà d'un certain champ électrique dit « de claquage », champ qui est capable de fournir suffisamment d'énergie pour faire passer des trous de la bande d'impureté à la bande de valence ; les trous deviennent ainsi beaucoup plus mobiles, d'où une élévation de la conductivité ; d'autre part ils produisent la magnétorésistance positive normale, qui se substitue, pour des champs électriques supérieurs au champ de claquage, à la magnétorésistance négative caractérisant la bande d'impureté. Dans InSb de type *n* impur, on présume que la bande d'impureté et la bande de conduction chevauchent. D'autres effets particuliers aux basses températures ont été signalés : le « gel » (diminution de concentration) des électrons dans les forts champs magnétiques [37], la magnétorésistance oscillatoire [38], la magnéto-absorption oscillatoire [39], [40].

1-*d*. Structure de bande de l'antimoniure d'indium. — Par la résonance de cyclotron, on sait que *la bande de conduction* a la symétrie sphérique et que son minimum est au centre de la première zone de Brillouin. La symétrie sphérique avait déjà été démontrée par Pearson et Tanenbaum [20] par l'étude de la magnétorésistance longitudinale, qu'ils ont trouvée négligeable. Il est à noter que la magnétorésistance longitudinale devient comparable à la magnétorésistance transversale dans le cas de la conduction par bande d'impureté et que cette anomalie est levée si le champ électrique appliqué est supérieur au champ de claquage.

Par suite de la faible valeur de m_n, les électrons libres ne sont pas confinés au bas de la bande de conduction, mais peuvent en occuper une zone étendue, comme le montre l'effet Burstein ; ce fait permet d'étudier cette bande de façon détaillée. Analysant l'effet Burstein, Hrostowski et al. [41] suggérèrent que la bande de conduction n'était pas parabolique, c'est-à-dire que la relation entre l'énergie et le nombre d'ondes des électrons différait de la relation classique :

$$\varepsilon = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_n} \tag{1.7}$$

Cette idée a été reprise par Barrie et Edmond [42] puis Kane [43] a montré sa validité en faisant une théorie approchée de la structure de bande de InSb au voisinage de $k = 0$. A la formule (1.7), Kane substitue la formule :

$$\nu = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_0} + \frac{1}{2}\left[\left(\Delta E^2 + 2\hbar^2 k^2 \Delta E \frac{m_0 - m_n}{m_0 m_n}\right)^{1/2} - \Delta E\right]. \tag{1.8}$$

En ce qui concerne *la bande de valence*, un modèle

plus complexe a été proposé à la suite des spéculations théoriques de Herman [44] et de divers faits expérimentaux : la résonance de cyclotron [30] des anomalies de magnéto-résistance [45], l'existence probable de transitions optiques indirectes [6], [46], la piézorésistance [47]. On croit actuellement [48], [49], que la bande de valence a plusieurs maxima près du point $k = 0$, le long des huit directions (111), et Potter [46] a estimé à 0,015 eV l'écart énergétique entre ces points et le point $k = 0$. Il y a deux sortes de trous, les plus nombreux auxquels Kane [43] attribue la masse efficace $m_p = 0{,}18\, m_0$, et un petit nombre de trous plus légers de masse $0{,}015\, m_0$.

Une telle structure de bande de InSb semble à l'heure actuelle ne contredire aucun résultat expérimental.

Section 2. — Les modes de dispersion dans les semi-conducteurs. — Avant d'aborder (paragraphe 2-*c*) le cas particulier de InSb, nous dirons quelques mots sur les mécanismes de dispersion en général. Les auteurs des premières théories sur la conduction dans les solides pensaient que les électrons libres subissaient des chocs de la part des atomes du réseau. Bloch [50] montra le premier que les électrons se déplacent librement, sans résistance, dans un cristal parfait et que leur libre parcours moyen l est d'un ordre de grandeur beaucoup plus grand que la dimension de la cellule élémentaire. Ce sont les imperfections qui déterminent l et limitent la mobilité. Parmi les mécanismes liés aux diverses imperfections, les plus simples à étudier sont ceux pour lesquels il existe un temps de relaxation τ tel que la probabilité qu'un électron ne subisse aucun choc pendant le temps t soit $\exp(-t/\tau)$. On peut souvent admettre que τ est isotrope et ne dépend que de l'énergie, suivant la loi

$$\tau \sim \varepsilon^{r} \qquad (2.1)$$

ce qui équivaut à

$$l \simeq \varepsilon^{r+1/2} \qquad (2.2)$$

si la bande est parabolique

Nous énumérerons brièvement les principaux mécanismes possibles.

2-*a*. Dispersion par les vibrations thermiques du réseau. — Dans un solide, l'agitation thermique se ramène à la présence de deux sortes de vibrations : les vibrations acoustiques, qui agissent seules si le cristal est composé d'un seul type d'atome, et les vibrations optiques.

Les vibrations acoustiques, de grande longueur d'onde, dispersent les électrons selon un mécanisme étudié par Davydov et Shmuchkevitch [51] et par Shockley et Bardeen [52]. Il existe un temps de relaxation τ_L :

$$\frac{1}{\tau_L} = \frac{8\pi^3}{h^4} \frac{(2m_n)^{3/2}\, \varepsilon^{1/2}\, kTE_1^2}{\rho\, u_l^2} \qquad (2.3)$$

(ρ = densité ; u_l = vitesse des phonons ; E_1 = constante, de l'ordre de 10 eV dans le germanium et le silicium). On peut en déduire pour la mobilité correspondante, dite « de réseau » :

$$\mu_L = \frac{2(2\pi)^{1/2}\, e\hbar\, \rho\, u_l^2}{3(m_n)^{5/2}\,(kT)^{3/2}\, E_1^2} \qquad (2.4)$$

r vaut ici $-1/2$, et la mobilité est proportionnelle à $T^{-3/2}$.

Le cas du germanium de type n est bien couvert par cette théorie si l'on tient compte de la structure exacte de la bande de conduction.

La dispersion par les phonons optiques est un mécanisme beaucoup moins simple ([53] à [57]). Il n'existe pas de temps de relaxation ; cependant on peut admettre les approximations suivantes :

si $\varepsilon \ll h\nu_l$: $\tau \sim \varepsilon^0$; $r = 0$;

$$\mu = \frac{Ma^3(k\,\theta_l)^{3/2}}{2\sqrt{2}\,\pi e(e^*)^2\, m_n^{3/2}} \exp\left(\frac{\theta_l}{T} - 1\right) \qquad (2.5)$$

si $\varepsilon \gg h\nu_l$: $\tau \sim \varepsilon^{1/2}$; $r = 1/2$; $\mu \sim T^{-1/2}$. (2.6)

Ici M est la moyenne géométrique des masses des ions, a la constante du réseau, $\nu_l = k\theta_l/h$ est la fréquence des vibrations optiques de nombre d'onde nul, qui est reliée à la fréquence des rayons restants ν_t par la formule :

$$\nu_l = \sqrt{\frac{\varkappa}{\varkappa_0}}\, \nu_t \qquad (2.7)$$

où $\varkappa$ et $\varkappa_0$ sont les constantes diélectriques statique et optique.

Enfin

$$e^* = [2\pi\, Ma^3\, \nu_l^2 (\varkappa_0^{-1} - \varkappa^{-1})]^{1/2} \qquad (2.8)$$

s'appelle la charge ionique effective.

La loi (2.5) s'applique aux cas de ZnO et de Cu^2O.

Signalons aussi que dans les cristaux piézoélectriques, les ondes acoustiques elles-mêmes peuvent polariser le réseau et donner lieu à un mécanisme supplémentaire de dispersion [58] pour lequel

$$\mu \sim \frac{\varkappa^2}{(m_n)^{3/2}\, \varpi^2}\, T^{-1/2} \qquad (2.9)$$

ϖ étant la constante piézoélectrique.

2-*b*. Autres mécanismes de dispersion. — La dispersion par les impuretés ionisées s'observe à basse température dans le germanium, le silicium, InSb, etc... Elle est caractérisée, selon Conwell et Weisskopf [59], par

$$\tau \sim \varepsilon^{3/2} ; \quad r = 3/2 ; \quad \tau = \frac{2^{7/2}\, \varkappa^2 (kT)^{3/2}}{N_I\, \pi^{3/2}\, e^3\, m_n^{1/2}}\, A \qquad (2.10)$$

où N_I est le nombre d'impuretés ionisées et A un facteur dépendant peu de la température.

D'autres mécanismes de dispersion des porteurs de charge ont été proposés : la dispersion par les impuretés neutres [60], par les dislocations [61],

par les collisions électron-trou [62], et, dans le cas des alliages, par le désordre des atomes constituants.

2-*c*. Cas de l'antimoniure d'indium. — Tous les travaux antérieurs à 1956 considéraient implicitement ou explicitement que la dispersion était produite par les phonons acoustiques aux températures élevées ($T > 200$ °K), et en particulier dans le régime intrinsèque, et par les impuretés ionisées aux températures plus basses.

Les lois expérimentales $\mu(T)$ dans le domaine de la dispersion de réseau ont été déterminées par Madelung et Weiss [27] et par Hrostowski et al. [26] qui ont obtenu

$$\mu_n \sim T^{-1.68}; \qquad \mu_p \sim T^{-2.1}. \tag{2.11}$$

Ces chiffres ne sont pas en désaccord évident avec l'hypothèse de dispersion acoustique, car on sait qu'une structure de bande un peu compliquée peut conduire à une loi différente de la loi « classique » (2.4), comme c'est le cas du germanium ($\mu_n \sim T^{-1.66}$; $\mu_p \sim T^{-2.3}$).

A l'appui de l'hypothèse de dispersion acoustique on doit mentionner le travail de Howarth, Jones et Putley [63] sur la variation de la constante de Hall avec le champ magnétique dans le domaine 77-300 °K.

Cependant cette hypothèse conduit, on l'a vu, à une difficulté dans l'interprétation de l'effet thermoélectrique.

De plus Keyes [47] a déduit de mesures sous pression que, dans le cas de la dispersion « acoustique » (théorie du potentiel de déformation), la mobilité des électrons devrait être de 10^7 cm²/V.s à 300 °K, ce qui est 150 fois trop grand. Ce désaccord est nettement plus grave que ceux constatés pour le germanium et le silicium [64].

A la recherche d'un autre mécanisme de dispersion, Ehrenreich [65], [66] calcula l'effet sur la mobilité des trois mécanismes suivants : dispersion par les phonons optiques, par les phonons acoustiques, par les chocs électron-trou. Il utilisa, pour la première fois dans un tel calcul, la structure de bande non parabolique de Kane [43]. Sa conclusion est que la dispersion « classique » est toujours négligeable, la dispersion « polaire » est seule dominante, sauf aux hautes températures où intervient aussi la dispersion « électron-trou » (*fig.* 5).

En conclusion, le mode de dispersion prédominant des électrons dans InSb n'est actuellement pas déterminé avec certitude.

Section 3. — L'effet thermoélectrique dans InSb. — 3-*a*. Généralités. — Parmi les effets de transport, l'effet thermoélectrique (effet Seebeck) est un des plus faciles à mesurer.

Le calcul de cet effet dans le cas le plus général d'un semi-conducteur à deux types de porteurs de charge soumis à la statistique de Fermi-Dirac est assez complexe. (On trouvera un exposé de cette question dans un article de Johnson [67].) On peut résoudre d'abord l'équation de transport pour *un seul type de porteurs de charge* (*électrons*) soumis à un champ électrique, calculer les courants électrique et thermique, puis la chaleur de Thomson, et calculer l'effet Seebeck Q_n au moyen de la relation de Thomson (Seitz [68]). On obtient :

$$Q_n = -\frac{k}{e}\left[-\eta + \frac{1}{kT}\frac{\int_0^\infty \varepsilon^2\, l(\partial f_0/\partial \varepsilon)\, d\varepsilon}{\int_0^\infty \varepsilon\, l(\partial f_0/\partial \varepsilon)\, d\varepsilon}\right] \tag{3.1}$$

où $\eta = \zeta/kT$ (ζ = niveau de Fermi) et f_0 est la fonction de distribution. En remplaçant f_0 par la fonction de Fermi-Dirac, ε par x/kT et l par $\varepsilon^{r+1/2}$ [formule (2.2)], on trouve :

$$Q_n = -\frac{k}{e}\left[-\eta + \frac{(5/2 + r)\, F_{3/2+r}(\eta)}{(3/2 + r)\, F_{1/2+r}(\eta)}\right] \tag{3.2}$$

où

$$F_i = \int_0^\infty \frac{x^i\, dx}{\exp(x - \eta)}. \tag{3.3}$$

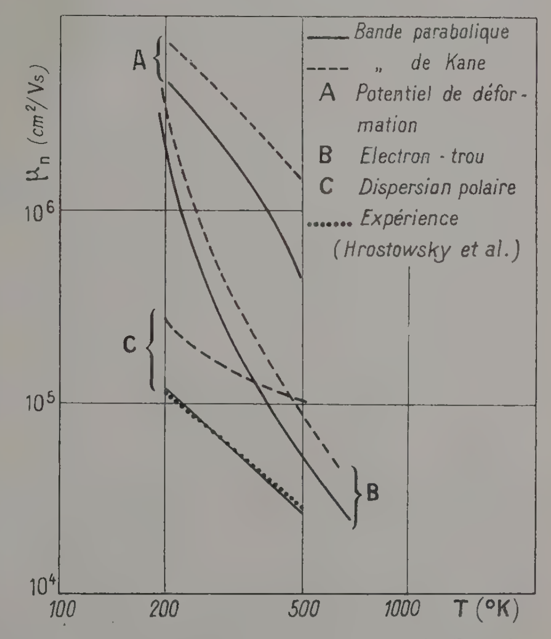


Fig. 5. — Mobilité des électrons dans InSb [65].

On peut expliciter l'expression (3.2) dans le cas des différents mécanismes de dispersion. Dans le tableau I on envisage le cas général, le cas « classique » (distribution de Boltzmann) et le cas « très dégénéré » (approximation métallique).

Si l'on utilise le *modèle de bande non parabolique* de Kane [43], les moyennes doivent être faites en

TABLEAU I

EFFET SEEBECK ÉLECTRONIQUE ($-eQ_n/k$) POUR DIFFÉRENTS MODES DE DISPERSION

DISPERSION	r	GAZ D'ÉLECTRONS CLASSIQUE ($\eta \ll 1$)	CAS GÉNÉRAL	GAZ D'ÉLECTRONS TRÈS DÉGÉNÉRÉ ($\eta \gg 1$)
Classique (phonons acoustiques)	$-1/2$	$2-\eta$	$2\frac{F_1(\eta)}{F_0(\eta)}-\eta$	$\frac{1}{3}\frac{\pi^2}{\eta}$
Polaire ($\varepsilon \gg h\nu_l$) (phonons optiques)	$+1/2$	$3-\eta$	$\frac{3}{2}\frac{F_2(\eta)}{F_1(\eta)}-\eta$	$\frac{2}{3}\frac{\pi^2}{\eta}$
Par impuretés ionisées	$+3/2$	$4-\eta$	$\frac{4}{3}\frac{F_3(\eta)}{F_2(\eta)}-\eta$	$\frac{\pi^2}{\eta}$

employant, au lieu de la formule classique

$$dn = -\frac{8\pi}{3h^3}(2m_n)^{3/2}\,\varepsilon^{3/2}\,\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon}\,d\varepsilon \tag{3.4}$$

la formule

$$dn = -\frac{8\pi}{3h^3}(2m_n)^{3/2}\,(\varepsilon^{3/2} + \gamma^*\,\varepsilon^{5/2} + \ldots)\,\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon}\,d\varepsilon \tag{3.5}$$

avec

$$\gamma^* = \left(\frac{5}{2} - 5\,\frac{m_n}{m_0}\right)\frac{kT}{\Delta E^*} \tag{3.6}$$

ΔE^* différant légèrement de ΔE en ce que sa dépendance avec T est due seulement à la dilatation du réseau. Dans ce cas, la formule (3.2.) devient :

$$Q_n = -\frac{k}{e}\left[-\eta + \frac{(5/2+r)F_{3/2+r}(\eta) + (7/2+r)\,\gamma^* F_{5/2+r}(\eta) + \ldots}{(3/2+r)F_{1/2+r}(\eta) + (5/2+r)\,\gamma^* F_{3/2+r}(\eta) + \ldots}\right] \tag{3.7}$$

La *contribution des trous* est, en supposant le même mode de dispersion pour les deux types de porteurs de charge et dans le cas où (3.2) s'applique:

$$Q_p = +\frac{k}{e}\left[-\eta' + \frac{(5/2+r)\,F_{3/2+r}(\eta')}{(3/2+r)\,F_{1/2+r}(\eta')}\right] \tag{3.8}$$

où

$$\eta' = -\eta - \frac{\Delta E}{kT}. \tag{3.9}$$

Selon Chambers [69], l'effet total pour un semiconducteur mixte est

$$Q = \frac{\sigma_n Q_n + \sigma_p Q_p}{\sigma_n + \sigma_p} \equiv \frac{bs}{1-bs}\,Q_n + \frac{1}{1-bs}\,Q_p \tag{3.10}$$

où σ_n et σ_p sont les contribution à la conductivité des n électrons et des p trous, $b = \mu_n/\mu_p$ et $s = n/p$.

En particulier dans le cas intrinsèque ($n = p = n_i$) non dégénéré avec bandes paraboliques :

$$Q = -\frac{k}{e}\left[\frac{bs-1}{bs+1}\left(\frac{5}{2} + r + \frac{\Delta E}{2kT}\right) + \mathrm{Log}\sqrt{s\left(\frac{m_n}{m_p}\right)^{3/2}}\right]. \tag{3.11}$$

Il existe enfin une *contribution des phonons*, ou effet Gurevitch [70]. Ce terme est notable et peut être prépondérant aux basses températures. Johnson [67] en fournit une expression dans le cas de la dispersion par les phonons acoustiques :

$$Q_{ph} = -\frac{k}{e}\,\frac{(2m)^{1/2}\,u_l}{kT}\,\frac{\int_0^\infty l_\varphi\,\varepsilon^{3/2}(\partial f_0/\partial \varepsilon)\,d\varepsilon}{\int_0^\infty l\,\varepsilon(\partial f_0/\partial \varepsilon)\,d\varepsilon} \tag{3.12}$$

où l_φ est le libre parcours moyen des phonons. Selon Herring [71], Q_{ph} est proportionnel à $T^{-7/2}$.

3-*b*. CAS DE L'ANTIMONIURE D'INDIUM. — Les premières mesures ont été faites par Frederikse et

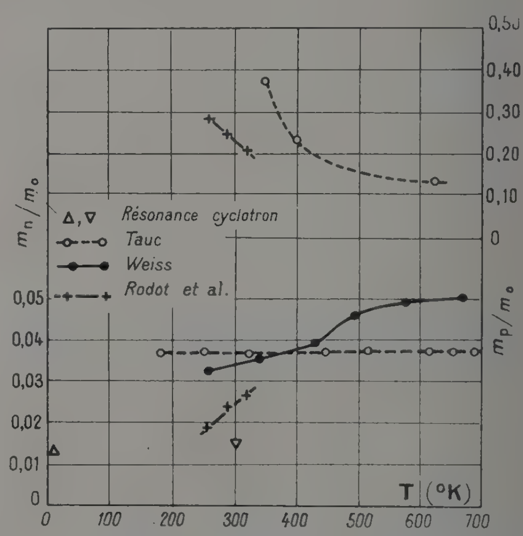


FIG. 6. — m_n/m_0 et m_p/m_0 en fonction de la température dans l'hypothèse $r = -1/2$.
—o—o— Tauc [73].
—•—•— Weiss [74].
—+—+— Rodot et al. [75].
Δ Résonance de cyclotron en hyperfréquence [30].
∇ Résonance de cyclotron en infra-rouge [31].

Mielczarek [72] qui ont trouvé un important effet Gurevitch dans InSb de type p si $T < 150$ °K.

Nous avons fait une étude [75] de l'effet thermoélectrique, dans le but de déterminer, par la for-

mule (3.11), la valeur du rapport m_n/m_p, d'où m_n et m_p puisque le produit $(m_n.m_p)$ est fourni par l'étude de la conductivité et de l'effet Hall. Cette étude est basée, de même que celles de Tauc [73] et de Weiss [74] sur l'hypothèse $r \neq -1/2$; les résultats sont donnés sur la figure 6. m_n diffère de la valeur donnée par la résonance de cyclotron, et m_n et m_p varient avec la température. Il a été suggéré [76] que la valeur $m_n = 0{,}013\ m_0$ trouvée par résonance de cyclotron à 4 °K pouvait se rapporter à la bande d'impureté, mais la valeur récente obtenue par résonance infra-rouge à 300 °K est sensiblement la même, ce qui détruit cette explication.

On a vu (paragraphe 2-*c*) le caractère douteux de l'hypothèse $r = -1/2$; il fallait tenter de lui substituer une autre hypothèse pour réduire le désaccord. Ehrenreich [65] a calculé l'effet Seebeck dans le domaine intrinsèque avec la dispersion « polaire » (au lieu de la dispersion « acoustique ») la structure non parabolique de Kane et $m_n = 0{,}013\ m_0$. L'accord avec l'expérience est assez bon, et plutôt meilleur si l'on calcule seulement le niveau de Fermi ζ avec la structure de Kane, au moyen de (3.5), calculant ensuite Q_n d'après (3.2). Nous avons fait la même observation sur un échantillon de type *n* (*fig.* 7). D'autre part

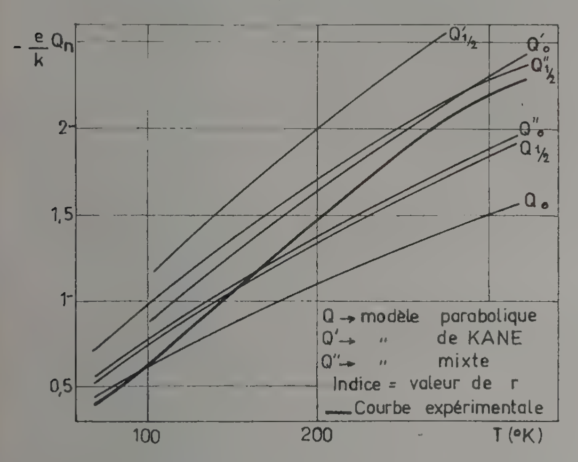


FIG. 7. — Effet thermoélectrique théorique et expérimental d'un échantillon de *n*-InSb.

l'introduction de la seule structure de Kane en gardant $r = -1/2$ ne semble pas devoir réduire l'écart entre les valeurs calculées de m_n et la valeur $m_n = 0{,}013\ m_0$.

En conclusion, l'étude du seul effet Seebeck est insuffisante pour indiquer clairement quel est le mode de dispersion prédominant, donc aussi pour obtenir une confirmation de la valeur $m_n = 0{,}013\ m_0$ de la masse efficace des électrons.

Section 4. — Effets thermomagnétiques dans InSb. — En vue de préciser ces questions, nous avons fait appel à un autre effet de transport. Nous avons montré [77] que l'altération ΔQ de Q dans un champ magnétique transversal — « effet Seebeck magnétique » ou « effet magnétothermoélectrique » (MTE) ou « effet Nernst longitudinal » — peut fournir des renseignements en ce sens. L'effet MTE a été étudié pour les métaux par Sondheimer [78], pour le germanium par Herring et Geballe [79], Erdmann et al. [80], Motchan et al. [81]. Dans le cas d'*un seul type de porteurs de charge*, ces derniers donnent la formule suivante :

$$\Delta Q(H) \equiv Q(H) - Q(0) = \frac{k}{e}$$
$$\frac{F_{11}[F_{12} - F_{12}(0)\ F_{11}] + \frac{9}{4}\left(\frac{\mu H}{c}\right)^2 F_{21}[F_{22} - F_{12}(0)\ F_{21}]}{(F_{11})^2 + \frac{9}{4}\left(\frac{\mu H}{c}\right)^2 (F_{21})^2} \quad (4.1)$$

avec

$$F_{ij} = \frac{(kT)^{i-j}}{<\tau\varepsilon>^i}\left\langle \frac{\tau^i\ \varepsilon^j}{1 + \frac{9}{4}\left(\frac{\mu H}{c}\right)^2 \frac{(kT)^2\ \tau^2}{<\tau\varepsilon>^2}} \right\rangle. \quad (4.2)$$

Une telle formule conduit dans le cas général à des intégrales non calculables ; elle peut être réduite, pour des champs très faibles ou très forts, à une combinaison des fonctions calculables F_i données par la formule (3.3).

4-*a*. CONTRIBUTION DES ÉLECTRONS A L'EFFET MTE. — Nous ferons d'abord un calcul direct dans le cas « très dégénéré », et en supposant la bande parabolique.

La méthode exposée au paragraphe 3-*a* conduit à

$$Q = -\frac{k}{e}\left[-\eta + \frac{1}{kT}\frac{M_2}{M_1}\right] \quad (4.3)$$

avec

$$M_i = \int_0^\infty \frac{\tau\varepsilon^{i+1/2}}{1+y^2}\frac{\partial f_0}{\partial\varepsilon}\,d\varepsilon \equiv \int_0^\infty \beta(\varepsilon)\frac{\partial f_0}{\partial\varepsilon}\,d\varepsilon \quad (4.4)$$

$$y = \frac{e\tau}{mc}H. \quad (4.5)$$

Si $\zeta \gg 1$, on peut remplacer M_i par l'approximation :

$$M_i \sim \beta(\zeta) + \frac{\pi^2}{6}(kT)^2\,\beta''(\zeta) \quad (4.6)$$

ce qui conduit à

$$Q = -\frac{k}{e}\frac{\pi^2}{2\eta}\left[1 - \frac{2}{3}\zeta\frac{\tau'(\zeta)}{\tau(\zeta)}\frac{y^2(\zeta)-1}{y^2(\zeta)+1}\right], \quad (4.7)$$

Si $\tau \sim \varepsilon^r$, et posant $y(\zeta) = Y = \mu H/c$, on obtient :

$$Q = -\frac{k}{e}\frac{\pi^2}{2\eta}\left(1 - \frac{2}{3}r\frac{Y^2-1}{Y^2+1}\right) \quad (4.8)$$

ou encore

$$\left\{\begin{array}{ll} \Delta Q(H) = \dfrac{Y^2}{1+Y^2}\,\Delta Q(\infty) & (4.9a) \\ \Delta Q(\infty) = \dfrac{k}{e}\,\dfrac{2\pi^2}{3\eta}\,r. & (4.9b) \end{array}\right.$$

Cette formule montre que ΔQ est, pour les électrons, du signe de r, et nul si $r = 0$.

La loi de variation de l'effet MTE en fonction du champ — formule (4.9a) — est confrontée avec

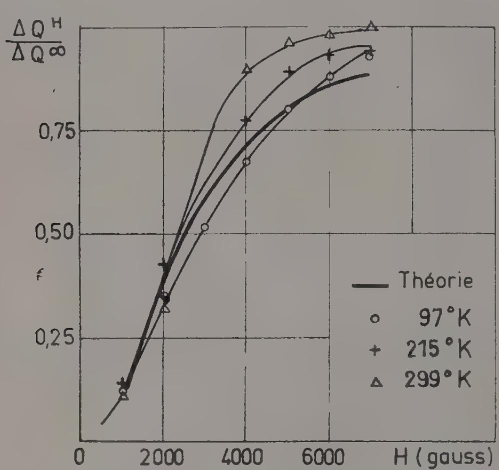


Fig. 8. — Effet magnétothermoélectrique en fonction du champ (InSb dégénéré).

l'expérience sur la figure 8 ; l'accord est assez bon. Quant à la valeur absolue de l'effet MTE, on ne peut comparer l'expérience qu'avec une théorie plus poussée.

Nous avons élaboré cette théorie avec les mêmes hypothèses que celles conduisant, pour l'effet thermoélectrique $Q_n(0)$, à la formule (3.7), à savoir :

1. Contribution électronique seule.
2. Statistique de Fermi-Dirac, mais échantillon non complètement dégénéré.
3. Bande de conduction conforme au modèle de Kane [43].

Dans ces conditions, seul l'effet limite $\Delta Q(\infty)$ peut être exprimé au moyen des intégrales F_i. Le raisonnement du paragraphe 3-a conduit, pour l'effet thermoélectrique limite $Q(\infty)$, à l'expression :

$$Q_n(\infty) = -\frac{k}{e}\left[-\eta + \frac{(5/2-r)F_{3/2-r}(\eta) + (7/2-r)\gamma^* F_{5/2-r}(\eta) + \dots}{(3/2-r)F_{1/2-r}(\eta) + (5/2-r)\gamma^* F_{3/2-r}(\eta) + \dots}\right] \quad (4.10)d$$

qui se ramène, dans l'approximation précédente (bande parabolique, échantillon dégénéré), à l'expression (4.8) où Y est fait infini.

Le signe de l'effet $\Delta Q(\infty)$ est celui de r, et l'effet MTE positif mesuré pour l'échantillon $n = 1{,}4 \cdot 10^{17}$ (*fig.* 9) est donc *une indication en faveur de la dispersion polaire.* La valeur absolue de l'effet est environ six fois plus faible que ne l'indique la formule (4.10) où $r = 1/2$, ce qui peut s'interpréter en supposant le mode de dispersion tel que r varie avec l'énergie de l'électron, et soit égal, en moyenne sur toute la distribution électronique, à une valeur positive faible, de l'ordre de 0,1 ; ceci est compatible avec l'hypothèse de dispersion polaire.

4-b. Cas des échantillons purs a conduction mixte. — La figure 9 montre les effets MTE (ΔQ)

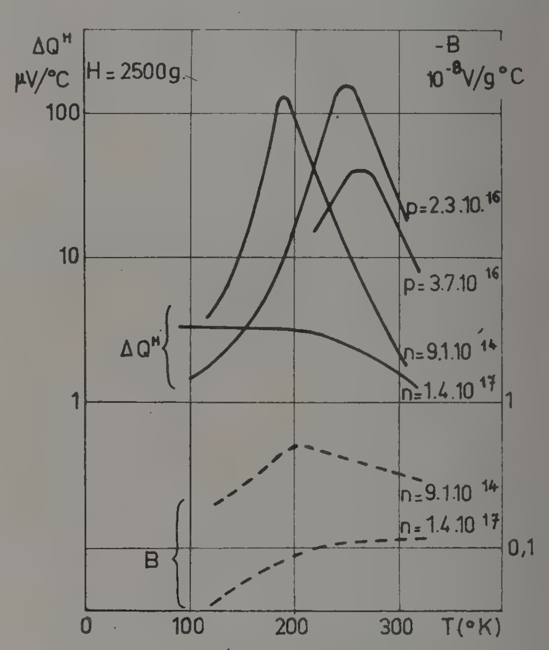


Fig. 9. — Effets magnétothermoélectrique et Nernst en fonction de la température.

et Nernst (B) observés sur divers échantillons pour $H = 2\,500$ gauss. En outre, on n'a pas trouvé de différence entre un polycristal et deux monocristaux d'orientation différente, à pureté et mobilité égales. La comparaison avec la théorie est très difficile pour les raisons suivantes :

La loi $\Delta Q(H)$ et la loi $B(H)$ théoriques font intervenir des intégrales non calculables. La théorie serait plus facile aux champs très faibles ou très forts, mais aux champs très faibles les effets sont minimes ; quant aux champs assez forts pour qu'on observe un début de saturation, ils sont plus grands que 10 000 gauss sur les échantillons autres que celui, dégénéré, de la figure 8. La théorie et les mesures ne peuvent donc être confrontées pour les mêmes valeurs du champ magnétique.

2. Pour des échantillons purs, à l'effet des électrons, s'ajoutent l'effet des trous et l'effet « ambi-

polaire ». Price [82] a calculé ces effets aux champs très faibles et donne les formules suivantes pour le coefficient de Nernst B et l'effet MTE ΔQ :

$$B = B_n + B_{np} + B_p \qquad (4.10a)$$

$$B_n = \frac{k}{e}\frac{\mu_{Hn}}{c}\gamma_n\left(\frac{\lambda_{Hn}}{\mu_{Hn}} - 1\right)\frac{\sigma_n}{\sigma}; \quad B_p = \frac{k}{e}\frac{\mu_{Hp}}{c}\gamma_p\left(\frac{\lambda_{Hp}}{\mu_{Hp}} - 1\right)\frac{\sigma_p}{\sigma} \qquad (4.10b)$$

$$B_{np} = \frac{k}{e}\frac{\mu_{Hn} + \mu_{Hp}}{c}\frac{\sigma_n\sigma_p}{\sigma^2}\left[T\frac{\mathrm{d}\,(\mathrm{Log}\,n_i^2)}{\mathrm{d}T} + \gamma_n + \gamma_p\right] \qquad (4.10c)$$

$$\Delta Q = \Delta Q_n + \Delta Q_{np} + \Delta Q_p \qquad (4.11a)$$

$$\Delta Q_{np} = \frac{k}{e}\frac{\sigma_n\sigma_p}{\sigma^2}\left[T\frac{(\mathrm{Log}\,n_i^2)}{\mathrm{d}T} + \gamma_n + \gamma_p\right]\frac{\Delta b}{b}. \qquad (4.11b)$$

Dans ces formules γ_n, λ_{Hn}, μ_{Hn} sont des expressions contenant les intégrales $F_i(\eta)$ de la formule (3.3) relatives aux électrons γ_p, λ_{Hp}, μ_{Hp} sont des expressions contenant les intégrales $F_i(\eta')$ relatives aux trous. $\Delta b/b$ est la variation relative dans le champ magnétique du rapport des mobilités.

L'incertitude qui pèse sur la valeur de b et de $\Delta b/b$ (qu'on peut obtenir par des mesures d'effet Hall [83]) rend assez aléatoire la séparation de l'effet total en ses composantes électronique, ambipolaire et lacunaire, d'autant plus que ces effets dépendent du champ de façon diverse.

3. Enfin il peut s'ajouter aux effets précédents un effet du type Gurevitch (paragraphe 3-a). Gurevitch et Obraztsov (cités dans réf. [81] indiquent que

$$\frac{B_{ph}}{B} \sim \eta\frac{Q_{ph}}{Q} \qquad (4.12)$$

où les numérateurs sont les contributions du type Gurevitch, et les dénominateurs les effets normaux. On pourrait s'attendre pour InSb à un effet Gurevitch important aux basses températures ; cependant les courbes de la figure 9 ne paraissent pas indiquer que cet effet soit important.

Pour ces raisons, nous nous abstiendrons de tirer, des mesures sur les échantillons purs, d'autre conclusion que celle-ci : le signe toujours positif des effets MTE observés constitue une indication en faveur de la prédominance du mode de dispersion polaire.

Conclusions. — Nous retiendrons de cette étude les conclusions suivantes :

1° Les particularités des propriétés de l'antimoniure d'indium, les applications nouvelles qu'il a entraînées, les effets nouveaux qu'il a permis de découvrir soulignent qu'il est hautement souhaitable de voir s'élargir le champ des matériaux semi-conducteurs étudiés avec précision, champ trop étroitement restreint, dans un passé récent, aux éléments germanium et silicium.

2° Les principales lacunes de nos connaissances sur l'antimoniure d'indium concernent la valeur des masses efficaces et le mode de dispersion prédominant des porteurs de charge. Il est actuellement vraisemblable que la dispersion par les phonons optiques (dispersion polaire) est prédominante entre 200 et 500 °K ; si ce fait était confirmé, on pourrait probablement obtenir, par les diverses méthodes de mesure, des valeurs des masses efficaces comparables entre elles.

3° L'étude de l'effet magnéto-thermoélectrique fournit dès maintenant une indication nette en faveur de la prédominance de la dispersion polaire.

Manuscrit reçu le 9 décembre 1957.

BIBLIOGRAPHIE

[1] WELKER (H.), *Z. Naturf.*, 1952, **7a**, 744.
[2] SERAPHIN (B.), *Z. Naturf.*, 1954, **9a**, 450.
[3] GUBANOV (A. I.), *J. Tekh. Fiz.*, 1956, **26**, 2170.
[4] ADAWI (I.), *Phys. Rev.*, 1957, **105**, 789.
[5] ROBERTS (V.) et QUARRINGTON (J. E.), *J. Electr.*, 1955, **1**, 152-160.
[6] AVERY (D. G.), GOODWIN (D. W.), LAWSON (W. D.) et MOSS (T. S.), *Proc. Phys. Soc.*, B 1954, **67**, 761-767.
[7] TAUC (J.) et ABRAHAM (A.), *Czech. J. Phys.*, 1954, **4**, 478-485.
[8] HILSUM (C.), OLIVIER (D. J.) et RICKAYZEN (G.), *J. Electr.*, 1955, **1**, 134-137.
[9] MITCHELL (G. R.), GOLDBERG (A. E.) et KURNICK (S. W.), *Phys. Rev.*, 1955, **97**, 239-240.
[10] AVERY (D. G.) et JENKINS (D. P.), *J. Electr.*, 1955, **1**, 145-151.
[11] MOSS (T. S.) et HAWKINS (T. H.), *Phys. Rev.*, 1956, **101**, 1609.
[12] WERTHEIM (G. K.), *Phys. Rev.*, 1956, **104**, 662.
[13] WEISS (H.), *Z. Naturf.*, 1953, **8a**, 463-469.
[14] TANENBAUM (M.) et MAITA (J. P.), *Phys. Rev.*, 1953, **91**, 1009-1010.
[15] HARMAN (J. C.), WILLARDSON (R. K.) et BEER (A. C.), *Bull. Amer. Phys. Soc.*, 1955, **30**, 2, 9.
[16] BURSTEIN (E.), *Phys. Rev.*, 1954, **93**, 632.
[17] TANENBAUM (M.) et BRIGGS (H. B.), *Phys. Rev.*, 1953, **91**, 1561.
[18] WELKER (H.), *Elektrotech. Z.*, 1955, **76**, 513.
[19] DUMONTEL (M.), *J. Recherches C. N. R. S.* Juin 1957.
[20] PEARSON (G. L.) et TANENBAUM (M.), *Phys. Rev.*, 1953, **90**, 153.
[21] WEISS (H.) et WELKER (H.), *Z. Physik*, 1954, **138**, 322.
[22] MANSFIELD (R.), *J. Electr.*, 1955, **1**, 175.
[23] KANAI (Y.), *J. Phys. Soc. Japan*, 1955, **10**, 718.
[24] GREEN (M.), *Bull. Amer. Phys. Soc.*, 1956, **1**, 227.
[25] FREDERIKSE (R. P.) et HOSLER (W. R.), *Bull. Amer. Phys. Soc.*, 1956, **1**, 298.
[26] HROSTOWSKI (H. J.), MORIN (F. J.), GEBALLE (T. H.) et WHEATLEY (G. H.), *Phys. Rev.*, 1955, **100**, 1672-1676.
[27] MADELUNG (O.) et WEISS (H.), *Z. Naturf*, 1954, **9a**, 527-534.
[28] STEVENS (D. K.) et CRAWFORD (J. H.), *Phys. Rev.*, 1955, **99**, 487-488.
[29] DEXTER (R. N.) et LAX (D.), *Bull. Amer. Phys. Soc.*, 1955, **30**, 3, 35.

[30] DRESSELHAUS (G.), KIP (A. F.), KITTEL (C.) et WAGONER (C.), *Phys. Rev.*, 1955, **98**, 556.
[31] BURSTEIN (E.), PICUS (G. S.) et GEBBIE (H. A.), *Phys. Rev.*, 1956, **103**, 825.
[32] KEYES (R. J.), ZWERDLING (S.), FONER (S.), KOLM (H. H.) et LAX (B.), *Phys. Rev.*, 1956, **104**, 1804-1805.
[33] FRITZSCHE (H.) et LARK-HOROVITZ (K.), *Phys. Rev.*, 1955, **99**, 400-405.
[34] ROLLIN (B. V.) et PETFORD (A. D.), *J. Electr.*, 1955, **1**, 171-174.
[35] RIGAUX (C.) et THUILLIER (J. M.), *C. R. Acad. Sc.*, 1956. **242**, 2710-2712.
[36] BRAY (R.), *Bull. Amer. Phys. Soc.*, 1955, **30**, 7, 35.
[37] KEYES (R. W.) et SLADEK (R. J.), *Bull. Amer. Phys. Soc.*, 1955, **30**, 7, 35.
[38] FREDERIKSE (R. P.) et HOSLER (W. R.), *Canad. J. Phys.*, 1956, **34**, 1377.
[39] LAX (B.). ZWERDLING (S.) et ROTH (L. M.), *Bull. Amer. Phys. Soc.*, 1957, **2**, 3, 141.
[40] KAHN (A. H.), *Bull. Amer. Phys. Soc.*, 1957, **2**, 5, 266.
[41] HROSTOWSKI (H. J.), WHEATLEY (G. H.) et FLOOD (W. F.). *Phys. Rev.*, 1954, **95**, 1683.
[42] BARRIE (R.) et EDMOND (J. T.), *J. Electr.*, 1955, **1**, 161-170.
[43] KANE (E. O.), *J. Phys. Chem. Solids*, 1957, **1**, 249.
[44] HERMAN (F.), *J. Electr.*, 1955, **1**, 103-114.
[45] HATTON (J.) et ROLLIN (B. V.), *Proc. Phys. Soc.*, A, 1954, **67**, 385.
[46] POTTER (R. F.), *Phys. Rev.*, 1956, **103**, 861.
[47] KEYES (R. W.), *Phys. Rev.*, 1955, **99**, 490-495.
[48] DRESSELHAUS (G.), *Phys. Rev.*, 1955, **100**, 580.
[49] PARMENTER (R. H.), *Phys. Rev.*, 1955, **100**, 573.
[50] BLOCH (F.), *Z. Physik*, 1928, **52**, 555.
[51] DAVYDON (B. J.) et SHMUCHKEVITCH (I. M.), *Ousp. Fiz. Nauk*, 1940, **24**, 21.
[52] SHOCKLEY (W.) et BARDEEN (J.), *Phys. Rev.*, 1949, **77**, 407.
[53] FRÖHLICH (H.), *Proc. Phys. Soc.*, A, 1937, **160**, 230.
[54] MOTT (N. F.) et GURNEY (R. W.), *Electronic processes in ionic crystals*, p. 104.
[55] DAVYDOV (B. I.) et SHMUCHKEVITCH (I. M.), *J. Exp. Téor. Fiz.*, 1940, **10**, 1043.
[56] HOWARTH (D. J.) et SONDHEIMER (E. H.), *Proc. Roy.* A, 1953, **219**, 53.
[57] CALLEN (H. B.), *Phys. Rev.*, 1949, **76**, 1394.
[58] MEIJER (P. H.) et POLDER (D.), *Physica*, 1953, **19**, 255.
[59] CONWELL (E.) et WEISSKOPFF (V. F.), *Phys. Rev.*, 1950, **77**, 388.
[60] ERGINSOY (C.), *Phys. Rev.*, 1950, **79**, 1013.
[61] READ (W. T.), *Phil. Mag.*, 1955, **46**, 111-131.
[62] PRINCE (M. D.), *Phys. Rev.*, 1953, **92**, 681.
[63] HOWARTH (D. J.), JONES (R. H.) et PUTLEY (E. H.), *Proc. Phys. Soc.*, 1957, **70**, 124-135.
[64] BROOKS (H.), Electrical properties of Ge and Si. dans MARTON (L.), *Advances in Electronics*, 1955, **7**, 164.
[65] EHRENREICH (H.), *J. Phys. Chem. Solids*, 1957, **2**, 131-149.
[66] EHRENREICH (H.), *Bull. Amer. Phys. Soc.*, 1957, **2**, 313.
[67] JOHNSON (V. A.), Theory of the Seebeck effect in semi-conductors, dans GIBSON (A. F.), *Progress in semi-conductors*, 1956, **1**, 65.
[68] SEITZ (F.), Modern theory of solids, 1940, 168.
[69] CHAMBERS (R. G.), *Proc. Phys. Soc.*, A, 1952, **65**, 903.
[70] GUREVITCH (L.). *J. Phys.*, Moscou. 1945, **9**, 477.
[71] HERRING (C.). *Phys. Rev.*, 1954, **96**, 1163-1187.
[72] FREDERIKSE (H. P. R.) et MIELCZAREK (E. V.), *Phys. Rev.*, 1955, **99**. 1889.
[73] TAUC (J.) et MATYAS (M.), *Czech. J. Phys.*, 1955, **5**, 369.
[74] WEISS (H.), *Z. Naturf.*, 1956, **11a**, 131.
[75] RODOT (M.), DUCLOS (P.), KÖVER (F.) et RODOT (H.) *C. R. Acad. Sc.*, 1956, **242**, 2522-2525.
[76] CHASMAR (R. P.) et STRATTON (R.), *Phys. Rev.*, 1956, **102**, 1686.
[77] RODOT (M.), *C. R. Acad. Sc.*, 1956, **243**, 129-132.
[78] SONDHEIMER (E. H.), *Proc. Roy. Soc.*, A, 1948, **193**, 484.
[79] HERRING (C.) et GEBALLE (T. H.), *Bull. Amer. Phys. Soc.*, 1956, **1**, 117.
[80] ERDMANN, SCHULTZ et APPEL, *Z. Naturf.*, 1957, **12a**, 171.
[81] MOTCHAN (I. V.), OBRAZTSOV (I. N.) et KRYLOVA (T. V.), *J. Tech. Fiz.*, 1957, **27**, 242-259.
[82] PRICE (P. J.), *Phys. Rev.*, 1956, **102**, 1245 ; 1956, **104**, 1223,
[83] TAVERNIER (J.), *C. R. Acad. Sc.*, 1956, **242**, 2707.
[84] PAPARODITIS (C.), *C. R. Acad. Sc.* 1957, **245**, 1526.
[85] DUMONTEL (M.), Pli cacheté n° 13.561 déposé à l'Académie des Sciences le 30 avril 1956.

FORME DE LA FONCTION D'ONDE « DE MORSE » ET EXTENSION DE LA MÉTHODE DE M. E. PILLOW

Par RAYMOND GRANDMONTAGNE,
Institut de Physique Générale de l'Université de Lyon.

Résumé. — On donne le tracé de la fonction d'onde de Morse pour la molécule N_2^+ et les nombres quantiques $v = 11$ et $v = 17$. On compare avec une courbe approchée déduite de la méthode de M. E. Pillow légèrement modifiée.

Abstract. — Two forms of the Morse wave function are given for the N_2^+ molecule with quantum numbers $v = 11$ and $v = 17$. They are compared with approximate curves drawn according to M. E. Pillow's method after sligth modifications.

Introduction. — P. Morse [1] a donné l'équation de la fonction d'onde de l'oscillation anharmonique d'une molécule biatomique dans le cas, devenu classique, où le potentiel est représenté par :

$$U = D(1 - \exp\{-a(r - r_e)\})^2.$$

D. R. Bates [2] a donné quelques dessins de ces fonctions d'onde pour les nombres quantiques $v = 0$; 1 ; 2 et diverses molécules. Il est rare de trouver d'autres dessins analogues et surtout pour des nombres quantiques plus élevés. On s'est proposé ici de tracer deux représentations graphiques des fonctions d'onde de l'ion N_2^+ dans l'état $X\,^2\Sigma_g^+$ pour $v = 11$ et $v = 17$. On compare ce tracé à celui qui est fourni par la méthode de distorsion d'ondes de M. E. Pillow à laquelle l'auteur a fait subir quelques modifications.

Méthode de calcul. — Le principal obstacle au calcul numérique des fonctions d'onde de Morse, est l'évaluation du polynôme de Laguerre qui y figure. On écrit en effet :

$$\Psi_v(r) = N_v\, e^{-z/2}\, z^{b/2}\, L_v^{(b)}(z)$$

où N_v est un facteur de normalisation

$$1/z = x_e \exp\{a(r - r_e)\}$$

$$b = K - 2v - 1 \qquad K = 1/x_e$$

$$L_v^{(b)}(z) = \sum_{j=0}^{v} \binom{v+b}{v-j} \frac{(-z)^j}{j!}.$$

La difficulté provient du nombre élevé des « chiffres perdus » en faisant la somme des termes du polynôme. Lorsque son degré v dépasse 10 la précision requise sur le calcul de chaque terme devient prohibitive.

Par le changement de variable, déjà utilisé dans un précédent travail [4] : $z = A + y$ avec $A = K - v - 1$ on obtient un nouveau polynôme en y dont le degré reste v ; mais il se trouve qu'il est exempt de la « perte de chiffres » du polynôme initial. Par exemple pour $v = 17$ on a cherché une cinquantaine de points, donc calculé une cinquantaine de polynômes avec une perte moyenne de trois chiffres seulement. Les neuf dixièmes des points sont calculables avec une table de logarithmes à cinq décimales, les autres avec sept décimales. Le calcul des exponentielles est sans difficulté, et on passe pour finir de z à r.

Résultats. — On a donc tracé par ce procédé les courbes reproduites ci-contre. Le but de ce travail étant de comparer ce tracé (qualifié d'exact pour la commodité du langage) avec celui (qualifié d'approximatif) qui a été inspiré par la méthode de M. E. Pillow ; celle-ci a subi deux modifications successives. La première a fait l'objet de la note [4]. Par la suite il a paru impossible de maintenir l'approximation Log $(1 + \varepsilon) \sim \varepsilon$ pour le calcul de $r - r_e$ à partir de z. On a donc admis, en deuxième analyse, que le « centre » de la fonction d'onde correspondait bien à la valeur :

$$z_0 = K - (v + 1/2)\,(4/3)$$

déjà admise ; mais on a écrit son abscisse

$$r_0 = r_e - \frac{\log z_0/K.}{a \log e}$$

Cette modification entraîne une complication insignifiante de calculs, et doit être employée, non seulement pour la recherche du « centre » du niveau v, mais encore pour le calcul de chacune des distorsions que la méthode comporte Moyennant cette mise au point, on a obtenu les courbes tracées en pointillé sur le graphique. On constate alors les résultats suivants :

ZÉRO CENTRAL. — Une excellente coïncidence du zéro exact et du zéro central se manifeste. D'ailleurs le calcul de l'abscisse de ce zéro a été poussée au moyen d'un calcul d'approximation sur le polynôme. Même pour $v = 17$, la différence d'abscisse n'atteint pas le dix-millième d'angström. Il est parfaitement impossible de séparer ces points sur le graphique : leur distance serait de 1/25 de millimètre lorsque la fonction d'onde s'étendrait sur 35 cm. Étant donnée cette coïncidence on est induit à penser qu'elle peut se retrouver pour des niveaux dépassant beaucoup 17. Ce résultat doit être considéré comme la réponse définitive à la

question du « centre » de la fonction d'onde de Morse, déjà soulevée dans la note [4]. Il justifie aussi l'adoption de l'expression

$$z_0 = K - (v + 1/2)(4/3)$$

(qui n'y avait été démontrée que pour v assez faible) pour les niveaux dépassant 10.

Zéros latéraux. — La coïncidence est bien moins satisfaisante, surtout quand le nombre quantique s'élève. Cependant l'erreur n'est pas maximum pour les zéros extrêmes ; mais pour ceux qui les précédent. Pour $v = 11$ la valeur des zéros approchés est encore assez voisine des zéros réel pour servir de point de départ pour une méthode d'approximation.

Maxima et minima. — L'anharmonicité se traduit, comme on le sait, par une diminution de l'amplitude du premier maximum (ou minimum)

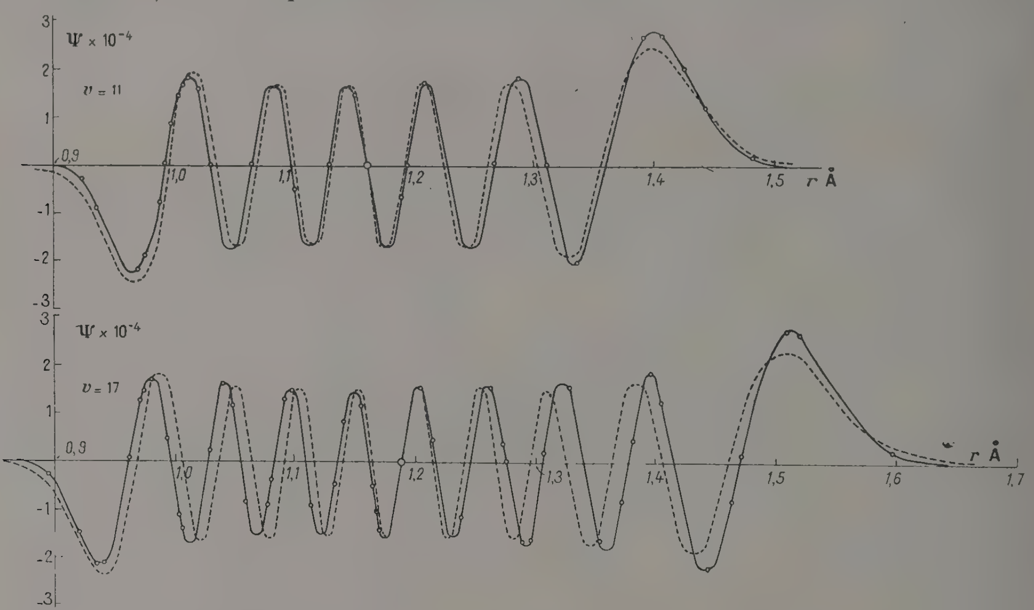


Fig. 1. — Tracé des fonctions d'onde de N_2^+ pour l'état $X\ ^2\Sigma_g^+$ et les nombres quantiques $v = 11$ et $v = 17$ (données Herzberg, 1950).

En trait plein les fonctions « exactes » d'après Morse (les ronds marquent la plupart des points calculés).

En pointillé les fonctions approchées données par la méthode de M. E. Pillow modifiée.

La normalisation n'est qu'approximative dans les deux cas.

qui s'atténue vers le centre pour devenir une exagération de l'amplitude du dernier maximum. On voit ici que les variations d'amplitude ne sont pas énormes. On remarquera spécialement le dernier maximum, beaucoup moins étalé que dans le tracé approché, pour les trois raisons suivantes : Sa valeur absolue est plus grande ; le dernier zéro a lieu pour une abscisse plus grande ; la chute après le maximum est plus rapide.

Conclusion. — Si les fonctions d'onde sont utilisées au calcul des probabilités de transition ; on doit attendre des résultats voisins des deux tracés dans les cas suivants : 1° si les nombres quantiques sont inférieurs ou égaux à une dizaine, car les deux tracés sont alors très voisins. 2° Pour les nombres quantiques compris entre 10 et 20 si les extrémités des fonctions d'onde des niveaux supérieur et inférieur ne sont pas très éloignées les unes des autres, car dans ce cas les deux fonctions étant déformées de façons analogues, le « déphasage » relatif de leurs parties oscillatoires doit rester voisin. On connaît l'importance de ce déphasage sur le résultat final.

On peut donc espérer que la méthode de distorsion d'ondes, pratiquée comme il a été défini ci-dessus, donne des indications valables pour des nombres quantiques nettement supérieurs à 5 toutes les fois que le potentiel de Morse est suffisamment respecté.

Manuscrit reçu le 9 décembre 1957.

BIBLIOGRAPHIE

[1] Morse (P.), *Phys. Rev.*, 1929, **34**, 57.
[2] Bates (D. R.), *Proc. Roy. Soc.*, 1949, **196**, 217.
[3] Pillow (M. E.), *Proc. Phys. Soc.*, 1951, **64**, 780.
[4] Grandmontagne (R.), *C. R. Acad. Sc.*, 1957, **244**, 2586.

TABLE DE POLYNOMES D'HERMITE DESTINÉE AU CALCUL DES FONCTIONS D'ONDE HARMONIQUES

Par Raymond GRANDMONTAGNE
Institut de Physique Générale de l'Université de Lyon.

Résumé. — Table de logarithmes à six décimales des polynômes d'Hermite de degré 2 à 30 accompagnés des logarithmes des facteurs de normalisation et des exponentielles utiles au calcul des fonctions d'onde de l'oscillateur harmonique. Douze valeurs sont données pour chaque unité de la variable.

Abstract. — Logarithmic table with six figures of Hermitian polynomials and normalization factors for $2 \leqslant v \leqslant 30$. Twelve numbers are given for each unit in x.

Introduction. — La fonction d'onde de l'oscillateur harmonique s'écrit [1]

$$\Psi_v = \sqrt[4]{\alpha}\, N_v\, H_v(X) \exp(-X^2/2)$$

où α est un nombre dépendant de la nature de la molécule et qui n'est jamais donné dans les tables ; N_v est le facteur de normalisation

$$N_v = (2^v\, v!\sqrt{\pi})^{-1/2}$$

et $H_v(x)$ est le polynôme d'Hermite de degré v ; la variable x est : $x = \sqrt{\alpha}\,(r - \bar{r})$ avec $\bar{r}$ distance internucléaire.

Plusieurs tables de fonctions d'onde ont été publiées depuis 1939 [2], [3], [4], [5]. Ces tables ne donnent que trois chiffres significatifs au maximum et l'intervalle choisi pour la variable x devient trop grossier dès qu'on dépasse $v = 15$, pour pouvoir tracer la fonction d'onde sans hésitations (pour $v = 30$, l'intervalle d'un quart d'unité pour x ne permet d'avoir qu'un seul point pour certaines « boucles »).

Présentation de la table. — Le but poursuivi ici a été triple :

— Rassembler dans une seule publication des documents épars ;

— Donner six chiffres significatifs pour toutes les valeurs.

— Opérer avec un intervalle assez serré pour avoir un minimum de cinq points par « boucle » (intervalle entre deux zéros consécutifs).

On a préféré donner les logarithmes à six décimales des polynômes d'Hermite eux-mêmes. On se rendra compte que l'usage des logarithmes devient avantageux dès qu'on veut dépasser la précision de la règle à calculs, pour toutes les applications, car elles nécessitent la multiplication par le facteur $\sqrt{\alpha}$; α étant lui-même plus facile à calculer par logarithmes que directement.

Quant au choix du polynôme d'Hermite au lieu de la fonction d'onde il a été guidé par l'intention de pouvoir être utile aussi bien aux travaux mathématiques que physiques.

La table comporte donc 2 625 logarithmes à six décimales des polynômes d'Hermite dont le degré va de 2 à 30 inclus (on a éliminé le degré un pour lequel $H_1 = 2x$ est de calcul immédiat).

Le signe des polynômes est indiqué après chaque logarithme.

Pour chaque unité de la variable x comprise entre zéro et sept on a donné douze valeurs (tous les dixièmes ronds plus les quarts et les trois quarts). Ceci suffit à amener H_{30} en dehors de sa zone oscillatoire. Les valeurs de x entre 7 et 8,5 sont espacées de demi-unités ce qui est suffisant pour l'étude d'une variation monotone.

Pour permettre le calcul immédiat des fonctions d'onde on a ajouté sur chaque ligne : le logarithme de l'exponentielle : $\exp(-x^2/2)$ et pour chaque colonne : le logarithme du facteur de normalisation. Le calcul d'une fonction d'onde se fera donc en cherchant d'abord 1/4 log α puis en lui ajoutant les trois logarithmes lus sur la table, ce qui n'est pas plus compliqué que de multiplier les nombres donnés dans les tables précédentes par $\sqrt{\alpha}$ qu'il avait fallu avoir numériquement. Pour l'établissement de cette table, les polynômes d'Hermite ont été calculés par la récurrence habituelle $H_{v+1} = 2xH_v - 2vH_{v-1}$. Les 2 085 valeurs correspondant à tous les dixièmes ronds ont été calculées par une machine électronique [6] par la méthode de la virgule flottante qui conserve 9 chiffres significatifs à chaque résultat. Les autres valeurs (quarts trois quarts et $x \geqslant 7$) ont été calculées sur une machine électrique à neuf touches par un procédé équivalent.

On peut être ainsi assuré d'une précision permettant le calcul des logarithmes à sept décimales ; ce qui a été fait. Pour réduire le volume de la table, on n'a donné ici que six décimales qui doivent être suffisantes pour tous les usages. Un soin particulier a été apporté au contrôle des loga-

$\log \exp - \frac{x^2}{2}$	x	H_2	H_3	H_4	H_5	H_6	H_7	H_8
—	—	—	—	—	—	—	—	—
	0,0	0,301030 —		1,079181 +		2,079181 —		3,225309 +
1,997829	0,1	0,292256 —	0,076276 —	1,061513 +	1,073363 +	2,052494 —	2,216571 —	3,189474 +
$\bar{1}$,991314	0,2	0,264818 —	0,368473 —	1,004562 +	1,356604 +	1,963617 —	2,490729 —	3,065832 +
$\bar{1}$,986428	0,25	0,243038 —	0,458638 —	0,957248 +	1,439826 +	1,885697 —	2,566797 —	2,950184 +
$\bar{1}$,980457	0,3	0,214844 —	0,529430 —	0,892629 +	1,501850 +	1,771156 —	2,619634 —	2,760926 +
$\bar{1}$,965256	0,4	0,133539 —	0,632255 —	0,674824 +	1,580784 +	1,225977 —	2,672572 —	2,148752 —
$\bar{1}$,945713	0,5	0,000000 —	0,698970 —	0,000000 +	1,612784 +	1,491362 +	2,663701 —	2,951823 —
$\bar{1}$,921827	,6	$\bar{1}$,748188 —	0,738146 —	0,506018 —	1,601281 +	1,902970 +	2,583387 —	3,198517 —
$\bar{1}$,893598	,7	$\bar{2}$,602060 —	0,752509 —	0,885271 —	1,537797 +	2,097193 +	2,378152 —	3,319221 —
$\bar{1}$,877855	,75	$\bar{1}$,397940 +	0,750123 —	0,997277 —	1,478476 +	2,159915 +	2,159422 —	3,350199 —
$\bar{1}$,861026	,8	$\bar{1}$,748188 +	0,740678 —	1,085162 —	1,390330 +	2,206743 +	1,570991 —	3,364204 —
$\bar{1}$,824111	,9	0,093422 +	0,696182 —	1,214378 —	1,010965 +	2,260749 +	2,311846 +	3,339034 —
$\bar{1}$,782853	1,0	0,301030 +	0,602060 —	1,301030 —	0,903090 —	2,264818 +	2,666518 +	3,216957 —
$\bar{1}$,737252	1,1	0,453318 +	0,406881 —	1,355153 —	1,468697 —	2,209011 +	2,850689 +	2,848443 —
$\bar{1}$,687308	1,2	0,575188 +	$\bar{1}$,760422 —	1,379168 —	1,723076 —	2,051442 +	2,956373 +	2,774203 +
$\bar{1}$,660707	1,25	0,628389 +	$\bar{1}$,795880 +	1,379079 —	1,811866 —	1,887986 +	2,987349 +	3,129208 +
$\bar{1}$,633021	1,3	0,677607 +	0,295787 +	1,369631 —	1,884831 —	1,541427 +	3,004718 +	3,330692 +
$\bar{1}$,574391	1,4	0,766413 +	0,711976 +	1,314171 —	1,995356 —	1,850510 —	2,995099 +	3,575288 +
$\bar{1}$,511419	1,5	0,845098 +	0,954243 +	1,176091 —	2,068186 —	2,303196 —	2,903633 +	3,717421 +
$\bar{1}$,444103	1,6	0,915927 +	1,132516 +	0,779770 —	2,106584 —	2,542559 —	2,620836 +	3,793760 +
$\bar{1}$,372444	1,7	0,980458 +	1,276554 +	0,839704 +	2,106279 —	2,701916 —	2,252521 —	3,808853 +
$\bar{1}$,334987	1,75	1,010724 +	1,339948 +	1,177897 +	2,087360 —	2,762385 —	2,746446 —	3,788761 +
$\bar{1}$,296443	1,8	1,039811 +	1,398912 +	1,388130 +	2,050991 —	2,812422 —	2,994694 —	3,742995 +
$\bar{1}$,216098	1,9	1,094820 +	1,506126 +	1,674251 +	1,886989 —	2,883816 —	3,297317 —	3,502223 +
$\bar{1}$,131411	2,0	1,146128 +	1,602060 +	1,880814 +	1,204120 —	2,915927 —	3,491922 —	2,944483 —
$\bar{1}$,042381	2,1	1,194237 +	1,689202 +	2,047234 +	1,887349 +	2,898098 —	3,628126 —	3,830409 —
$\bar{2}$,949007	2,2	1,239550 +	1,769259 +	2,188899 +	2,321147 +	2,794609 —	3,720635 —	4,158389 —
$\bar{2}$ 900692	2,25	1,261263 +	1,807027 +	2,253005 +	2,466543 +	2,674962 —	3,751461 —	4,273398 —
$\bar{2}$ 851291	2,3	1,282396 +	1,843457 +	2,313499 +	2,589849 +	2,430190 —	3,771261 —	4,369138 —
$\bar{2}$,749232	2,4	1,323046 +	1,912711 +	2,425472 +	2,795324 +	2,521847 +	3,770424 —	4,517825 —
$\bar{2}$,642830	2,5	1,361728 +	1,977724 +	2,527630 +	2,966142 +	3,098644 +	3,683497 —	4,620084 —
$\bar{2}$,532085	2,6	1,398634 +	2,039049 +	2,621884 +	3,114571 +	3,412118 +	3,340675 —	4,677201 —
$\bar{2}$,416997	2,7	1,433930 +	2,097132 +	2,709597 +	3,247082 +	3,644886 +	3,421948 +	4,677026 —
$\bar{2}$,357824	2,75	1,451018 +	2,125074 +	2,751327 +	3,308638 +	3,744588 +	3,786864 +	4,644281 —
$\bar{2}$,297566	2,8	1,467756 +	2,152337 +	2,791782 +	3,367542 +	3,836469 +	4,019401 +	4,574190 —
$\bar{2}$,173792	2,9	1,500236 +	2,204966 +	2,869214 +	3.478470 +	4,002356 +	4,346424 +	4,078482 —
$\bar{2}$,045675	3,0	1,531479 +	2,255273 +	2,942504 +	3,581608 +	4,150327 +	4,591332 +	4,559188 +
$\bar{3}$,913215	3,1	1,561578 +	2,303473 +	3,012143 +	3,678224 +	4,284891 +	4,794317 +	5,065661 +
$\bar{3}$,776412	3,2	1,590619 +	2,349751 +	3,078530 +	3,769269 +	4,408929 +	4,971079 +	5,379849 +
$\bar{3}$,706382	3,25	1,604766 +	2,372221 +	3,110611 +	3,812941 +	4,467638 +	5,052244 +	5,508075 +
$\bar{3}$,635267	3,3	1,618676 +	2,394270 +	3,141999 +	3,855483 +	4,524403 +	5,129499 +	5,624263 +
$\bar{3}$,489778	3,4	1,645815 +	2,437167 +	3,202831 +	3,937453 +	4,632726 +	5,274149 +	5,830847 +
$\bar{3}$,339946	3,5	1,672098 +	2,478566 +	3,261263 +	4,015653 +	4,734952 +	5,407950 +	6,012979 +
$\bar{3}$,185772	3,6	1,697578 +	2,518577 +	3,317500 +	4,090477 +	4,831894 +	5,532897 +	6,177639 +
$\bar{3}$,027254	3,7	1,722305 +	2,557295 +	3,371721 +	4,162253 +	4,924194 +	5,650427 +	6,328979 +
$\bar{4}$,946367	3,75	1,734400 +	2,576197 +	3,311979 +	4,197087 +	4,968771 +	5,706758 +	6,400536 +
$\bar{4}$,864394	3,8	1,746323 +	2,594808 +	3,424081 +	4,231259 +	5,012374 +	5,761616 +	6,469701 +
$\bar{4}$,697190	,9	1,769673 +	2,631192 +	3,474715 +	4,297732 +	5,096860 +	5,867293 +	6,601679 +
$\bar{4}$,525644	4,0	1,792392 +	2,666518 +	3,523747 +	4,361879 +	5,178010 +	5,968116 +	6,726273 +
$\bar{4}$,349755	4,1	1,814514 +	2,700849 +	3,571282 +	4,423878 +	5,256124 +	6,064620 +	6,844515 +
$\bar{4}$,169523	4,2	1,836071 +	2,734243 +	3,617419 +	4,483888 +	5,331463 +	6,157243 +	6,957206 +
$\bar{4}$,077778	4,25	1,846646 +	2,750605 +	3,639991 +	4,513191 +	5,368162 +	6,202216 +	7,011674 +
$\bar{5}$,984948	4,3	1,857091 +	2,766752 +	3,662244 +	4,542048 +	5,404248 +	6,246352 +	7,064984 +
$\bar{5}$,796029	4,4	1,877602 +	2,798424 +	3,705836 +	4,598481 +	5,474675 +	6,332258 +	7,168372 +
$\bar{5}$,602768	4,5	1,897627 +	2,829304 +	3,748266 +	4,653299 +	5,542914 +	6,415229 +	7,267800 +
$\bar{5}$,405164	4,6	1,917190 +	2,859431 +	3,789598 +	4,706602 +	5,609116 +	6,495495 +	7,363631 +
$\bar{5}$,203217	4,7	1,936313 +	2,888844 +	3,829893 +	4,758478 +	5,673417 +	6,573258 +	7,456173 +
$\bar{5}$,100615	4,75	1,945715 +	2,903294 +	3,849669 +	4,783908 +	5,704893 +	6,611257 +	7,501295 +
$\bar{6}$,996928	4,8	1,955014 +	2,917577 +	3,869205 +	4,809011 +	5,735936 +	6,648695 +	7,545691 +
$\bar{6}$,786295	4,9	1,973313 +	2,945662 +	3,907583 +	4,858274 +	5,796782 +	6,721964 +	7,632417 +
$\bar{6}$,571319	5,0	1,991226 +	2,973128 +	3,945074 +	4,906335 +	5,856052 +	6,793203 +	7,716552 +
$\bar{6}$,352000	5,1	2,008770 +	3,000003 +	3,981721 +	4,953257 +	5,913835 +	6,862540 +	7,798273 +
$\bar{6}$,128339	5,2	2,025961 +	3,026314 +	4,017562 +	4,999096 +	5,970212 +	6,930087 +	7,877741 +
$\bar{6}$,014879	5,25	2,034428 +	3,039265 +	4,035192 +	5,021626 +	5,997896 +	6,963221 +	7,916670 +
$\bar{7}$,900334	5,3	2,042812 +	3,052084 +	4,052634 +	5,043905 +	6,025257 +	6,995946 +	7,955094 +
$\bar{7}$,667986	5,4	2,059336 +	3,077336 +	4,086972 +	5,087734 +	6,079038 +	7,060209 +	8,030462 +
$\bar{7}$,431296	5,5	2,075547 +	3,102091 +	4,120607 +	5,130626 +	6,131616 +	7,122963 +	8,103958 +
$\bar{7}$,190263	5,6	2,091456 +	3,126368 +	4,153568 +	5,172625 +	6,183049 +	7,184284 +	8,175686 +
$\bar{8}$,944886	5,7	2,107074 +	3,150186 +	4,185884 +	5,213769 +	6,233391 +	7,244243 +	8,245741 +
$\bar{8}$,820569	5,75	2,114778 +	3,161929 +	4,201808 +	5,234031 +	6,258169 +	7,273733 +	8,280168 +
$\bar{8}$,695167	5,8	2,122412 +	3,173564 +	4,217581 +	5,254094 +	6,282691 +	7,302906 +	8,314209 +
$\bar{8}$,441105	5,9	2,137481 +	3,196517 +	4,248682 +	5,293635 +	6,330995 +	7,360334 +	8,381170 +
$\bar{8}$,182699	6,0	2,152288 +	3,219060 +	4,279211 +	5,332422 +	6,378344 +	7,416583 +	8,446697 +
$\bar{9}$,919951	6,1	2,166844 +	3,241210 +	4,309189 +	5,370487 +	6,424780 +	7,471704 +	8,510856 +
$\bar{9}$,652860	6,2	2,181157 +	3,262979 +	4,338636 +	5,407856 +	6,470338 +	7,525747 +	8,573710 +
$\bar{9}$,517686	6,2	2,188225 +	3,273725 +	4,353167 +	5,426289 +	6,492800 +	7,552378 +	8,604667 +
$\bar{9}$,381426	6,3	2,195235 +	3,284380 +	4,367572 +	5,444557 +	6,515055 +	7,578756 +	8,635318 +
$\bar{9}$,105649	6,4	2,209086 +	3,305427 +	4,396016 +	5,480614 +	6,558962 +	7,630773 +	8,695731 +
$\bar{10}$,825529	6,5	2,222716 +	3,326131 +	4,423983 +	5,516050 +	6,602090 +	7,681838 +	8,755001 +
$\bar{10}$,541066	6,6	2,236134 +	3,346503 +	4,451490 +	5,550887 +	6,644469 +	7,731988 +	8,813174 +
$\bar{10}$,252260	6,7	2,249345 +	3,366554 +	4,478553 +	5,585147 +	6,686125 +	7,781258 +	8,870294 +
$\bar{10}$,106229	6,75	2,255875 +	3,376463 +	4,491922 +	5,602066 +	6,706690 +	7,805573 +	8,898471 +
$\bar{11}$,959112	6,8	2,262356 +	3,386295 +	4,505186 +	5,618849 +	6,727084 +	7,829680 +	8,926400 +
$\bar{11}$,661620	6,9	2,275173 +	3,405734 +	4,531404 +	5,652011 +	6,767371 +	7,877285 +	8,981534 +
$\bar{11}$,359785	7,0	2,287802 +	3,424882 +	4,557218 +	5,684652 +	6,807008 +	7,924102 +	9,035729 +
$\bar{13}$,785468	7,5	2,348305 +	3,516535 +	4,680671 +	5,840592 +	6,996172 +	8,147276 +	9,293758 +
$\bar{14}$,102577	8,0	2,404834 +	3,602060 +	4,795713 +	5,985703 +	7,171934 +	8,354305 +	9,532708 +
$\bar{16}$,311112	8,5	2,457882 +	3,682235 +	4,903443 +	6,121434 +	7,336136 +	8,547472 +	9,755360 +
	N	**$\bar{1}$ 424168**	**$\bar{1}$ 035092**	**$\bar{2}$ 583547**	**2 083547**	**3 543956**	**$\bar{4}$ 970892**	**$\bar{4}$ 368832**

Les signes placés ***devant*** *les logari*

x	H_9	H_{10}	H_{11}	H_{12}	H_{13}	H_{14}	H_{15}	H_{16}
—	—	—	—	—	—	—	—	—
0,0		4,480582 —		5,823004 +		7,237977 —		8,715099 +
0'1	3,468915 +	4,435465 —	4,808401 —	5,768468 +	6,220429 +	7,173879 —	7,694598 —	8,641289 +
0,2	3,733859 +	4,273669 —	5,063995 —	5,564411 +	6,466534 +	6,922481 —	7,931067 —	8,336119 +
0,25	3,802547 +	4,109780 —	5,125064 —	5,335630 +	6,519725 +	6,599514 —	7,976104 —	7,857184 +
0,3	3,845736 +	3,790556 —	5,158091 —	4,694418 +	6,542019 +	5,905078 +	7,987025 —	7,915632 —
0,4	3,870142 +	3,927765 +	5,150868 —	5,476423 —	6,499310 +	7,013397 +	7,903918 —	8,572315 —
0,5	3,811642 +	4,353935 +	5,029501 —	5,781059 —	6,293289 +	7,247224 +	7,572188 —	8,753909 —
,6	3,626881 +	4,525216 +	4,648259 —	5,897999 —	5,075321 +	7,315977 +	7,332643 +	8,774661 —
,7	2,955237 +	4,588863 +	4,559700 +	5,904643 —	6,299899 —	7,257242 +	7,909390 +	8,632273 —
,75	3,021187 —	4,588165 +	4,898234 +	5,865473 —	6,476989 —	7,163626 +	8,024641 +	8,444842 —
,8	3,492093 —	4,564291 +	5,081973 +	5,787790 —	6,588845 —	6,988644 +	8,094228 +	7,970759 —
,9	3,857930 —	4,420193 +	5,282314 +	5,369402 —	6,700610 —	6,469446 —	8,131055 +	8,520912 +
1,0	4,030195 —	3,915083 +	5,363326 +	5,448348 +	6,697126 —	7,236980 —	8,020741 +	8,861840 +
1,1	4,110490 —	4,195237 —	5,349187 +	5,922451 +	6,546869 —	7,469793 —	7,528124 +	8,981894 +
1,2	4,115405 —	4,623327 —	5,204279 +	6,116709 +	5,846013 —	7,552662 —	7,819790 —	8,960230 +
1,25	4,085446 —	4,737773 —	5,028591 +	6,167264 +	6,045801 +	7,549459 —	8,078121 —	8,883007 +
1,3	4,025601 —	4,820355 —	4,604477 +	6,192928 +	6,489791 +	7,512027 —	8,233034 —	8,724837 +
1,4	3,723458 —	4,916494 —	5,097677 —	6,165704 +	6,851628 +	7,259627 —	8,397726 —	8,188125 —
1,5	3,452553 +	4,931463 —	5,495410 —	5,973180 —	7,014101 +	6,816049 +	8,430718 —	9,002257 —
1,6	4,121226 +	4,842912 —	5,687772 —	4,431387 —	7,064762 +	7,578043 +	8,309447 —	9,252359 —
1,7	4,393683 +	4,501611 —	5,780346 —	6,130993 —	6,994581 +	7,837157 +	7,631852 —	9,343922 —
1,75	4,483494 +	3,614765 —	5,794686 —	6,320330 —	6,883135 +	7,909051 +	7,844656 +	9,340130 —
1,8	4,552985 +	4,462579 +	5,785385 —	6,452484 —	6,647139 +	7,952663 +	8,297921 +	9,295640 —
1,9	4,641532 +	5,038418 +	5,663673 —	6,618589 —	6,674526 —	7,954601 +	8,676346 +	8,953601 —
2,0	4,664115 +	5,301932 +	5,083560 —	6,689665 —	7,221854 —	7,782307 +	8,850634 +	9,008010 +
2.1	4,596999 +	5,459186 +	5,621481 +	6,660501 —	7,466258 —	6,591880 —	8,904628 +	9,542719 +
2,2	4,316562 +	5,544589 +	6,052033 +	6,439205 —	7,592746 —	8,003402 —	8,814763 +	9,770543 +
2,25	3,765356 +	5,561131 +	6,182301 +	6,064954 —	7,620598 —	8,197709 —	8,662185 +	9,832313 +
2,3	4,118319 —	5,557169 +	6,283740 +	5,956701 +	7,622867 —	8,335584 —	8,252310 +	9,864467 +
2,4	4,805106 —	5,457303 +	6,423672 +	6,808002 +	7,516050 —	8,511353 —	8,805721 —	9,824083 +
2,5	5,118182 —	4,973751 +	6,490826 +	7,127426 +	6,860857 —	8,585405 —	9,235910 —	9,468490 +
2,6	5,326807 —	5,393745 —	6,470865 +	7,318565 +	7,571880 +	8,540816 —	9,455031 —	9,643921 —
2,7	5,475627 —	5,880117 —	6,274612 +	7,429039 +	7,999367 +	8,201503 —	9,562855 —	10,175058 —
2,75	5,531999 —	6,032912 —	5,942078 +	7,455535 +	8,133525 +	6,763354 +	9,577031 —	10,321016 —
2,8	5,576786 —	6,157794 —	5,703919 —	7,459490 +	8,239184 +	8,347082 +	9,557679 —	10,429674 —
2,9	5,628129 —	6,351772 —	6,657319 —	7,363711 +	8,385672 +	8,907881 +	9,325012 —	10,562588 —
3,0	5,609535 —	6,490518 —	7,018077 —	6,741743 +	8,452255 +	9,192115 +	9,147897 +	10,582712 —
3,1	5,439668 —	6,579796 —	7,256632 —	7,452514 —	8,410946 +	9,368129 +	9,860874 +	10,398272 —
3,2	4,577451 +	6,610074 —	7,428664 —	7,914292 —	8,074108 +	9,461413 +	10,181757 +	10,019438 +
3,25	5,461687 +	6,592955 —	7,494865 —	8,068029 —	7,008592 —	9,473429 +	10,292710 +	10,583120 +
3,3	5,794226 +	6,540122 —	7,548310 —	8,195800 —	8,273502 —	9,453644 +	10,380467 +	10,864685 +
3,4	6,203685 +	6,121934 —	7,612488 —	8,397034 —	8,853168 —	9,214099 +	10,492767 +	11,210499 +
3,5	6,494029 +	6,516879 +	7,595151 —	8,541465 —	9,173334 —	9,142372 —	10,505403 +	11,424504 +
3,6	6,730844 +	7,066143 +	7,376039 —	8,630773 —	9,399043 —	9,841042 —	10,306351 +	11,548786 +
3,7	6,936001 +	7,405988 +	7,200413 +	8,646299 —	9,563261 —	10,191871 —	10,103096 —	11,571505 +
3,75	7,030100 +	7,545464 +	7,690123 +	8,607498 —	9,624654 —	10,323685 —	10,602619 —	11,520802 +
3,8	7,119666 +	7,672330 +	7,972863 +	8,505949 —	9,671275 —	10,436434 —	10,882290 —	11,380112 +
3,9	7,287474 +	7,899103 +	8,362842 +	7,737920 +	9,708216 —	10,615541 —	11,252427 —	11,195892 —
4,0	7,442919 +	8,100316 +	8,656399 +	8,931894 +	9,606454 —	10,736808 —	11,509572 —	11,977562 —
4,1	7,588340 +	8,283231 +	8,902559 +	9,367108 +	7,910797 —	10,786845 —	11,698682 —	12,354278 —
4,2	7,725396 +	8,452156 +	9,119416 +	9,683693 +	9,951951 +	10,701606 —	11,828164 —	12,617630 —
4,25	7,791184 +	8,532286 +	9,219799 +	9,819942 +	10,213245 +	10,516790 —	11,867410 —	12,722436 —
4,3	7,855316 +	8,609892 +	9,315817 +	9,946235 +	10,420343 +	9,524141 —	11,884119 —	12,811954 —
4.4	7,979042 +	8,758381 +	9,496826 +	10.176462 +	10,754126 +	11,038423 +	11,798085 —	12,944754 —
4,5	8,097315 +	8,899036 +	9,665653 +	10,384541 +	11,029488 +	11,522417 +	7,967829 +	12,999502 —
4,6	8,210733 +	9,032928 +	9,824488 +	10,576137 +	11,270594 +	11,866715 +	12,189684 +	12,893927 +
4,7	8,319787 +	9,160890 +	9,974901 +	10,754781 +	11,488451 +	12,151143 +	12,671251 +	12,205773 +
4,75	8,372808 +	9,222861 +	10,047329 +	10,840019 +	11,590657 +	12,279367 +	12,855263 +	13,041163 +
4,8	8,424887 +	9,283589 +	10,118071 +	10,922849 +	11,689104 +	12,400601 +	13,019613 +	13,397487 +
4,9	8,526380 +	9,401569 +	10,254909 +	11,082035 +	11,876283 +	12,626355 +	13,309550 +	13,863197 +
5,0	8,624562 +	9,515282 +	10,386140 +	11,233598 +	12,052484 +	12,834572 +	13,564986 +	14,210316 +
5,1	8,719690 +	9,625107 +	10,512350 +	11,378508 +	12,219474 +	13,029048 +	13,796875 +	15,502715 +
5,2	8,811989 +	9,731369 +	10,634026 +	11,517532 +	12,378565 +	13,212320 +	14,011257 +	14,762048 +
5,25	8,857135 +	9,783248 +	10,693289 +	11,585031 +	12,455469 +	13,300333 +	14,113102 +	14,882707 +
5,3	8,901654 +	9,384346 +	10,751575 +	11,651291 +	12,530765 +	13,386186 +	14,211869 +	14,998503 +
5,4	8,988862 +	9,934284 +	10,865344 +	11,780296 +	12,676868 +	13,551979 +	14,401220 +	15,217791 +
5,5	9,073766 +	10,031393 +	10,975631 +	11,904977 +	12.817518 +	13,710723 +	14,581093 +	15,423487 +
5,6	9,156507 +	10,125864 +	11,082694 +	12,025698 +	12,953244 +	13,863225 +	14,752812 +	15,618010 +
5,7	9,237211 +	10,217864 +	11,186762 +	12,142770 +	13,084488 +	14,010140 +	14,917399 +	15,803090 +
5,75	9,276835 +	10,262985 +	11,237736 +	12,200025 +	13,148549 +	14,081673 +	14,997277 +	15,892507 +
5,8	9,315991 +	10,307543 +	11,288033 +	12,256466 +	13,211627 +	14,152005 +	15,075661 +	15,980022 +
5,9	9,392950 +	10,395037 +	11,386687 +	12,367022 +	13,334983 +	14,289271 +	15,228252 +	16,149805 +
6,0	9,468183 +	10,480467 +	11,482883 +	12,474649 +	13,454837 +	14,422322 +	15,375710 +	16,313233 +
6,1	9,541777 +	10,563945 +	11,576762 +	12,579532 +	13,571434 +	14,551485 +	15,518490 +	16,470952 +
6,2	9,613810 +	10,645572 +	11,668456 +	12,681838 +	13,684989 +	14,677047 +	15,656974 +	16,623496 +
6,25	9,649265 +	10,685721 +	11,713520 +	12,732071 +	13,740687 +	14,738556 +	15,724711 +	16,697970 +
6,3	9,684357 +	10,725441 +	11,758081 +	12,781715 +	13,795695 +	14,799257 +	15,791495 +	16,771312 +
6,4	9,753484 +	10,803637 +	11,845744 +	12,879300 +	13,903723 +	14,918334 +	15,922339 +	16,914784 +
6,5	9,821255 +	10,880238 +	11,931544 +	12,974715 +	14,009227 +	15,034477 +	16,049759 +	17,054240 +
6,6	9,887728 +	10,955317 +	12,015570 +	13,068072 +	14,112348 +	15,147858 +	16,173976 +	17,189968 +
6,7	9,952956 +	11,028940 +	12,097905 +	13,159472 +	14,213212 +	15,258637 +	16,295189 +	17,322219 +
6,75	9,985120 +	11,065226 +	12,138463 +	13,204468 +	14,262833 +	15,313095 +	16,354725 +	17,387111 +
6,8	10,016992 +	11,101171 +	12,178626 +	13,249010 +	14,311933 +	15,366955 +	16,413575 +	17,451215 +
6,9	10,079882 +	11,172067 +	12,257804 +	13,336772 +	14,408618 +	15,472943 +	16,529293 +	17,577155 +
7,0	10,141670 +	11,241683 +	12,335503 +	13,422839 +	14,503364 +	15,576717 +	16,642489 +	17,700216 +
7,5	10,435460 +	11,572216 +	12,703843 +	13,830144 +	14,950903 +	16,065886 +	17,174833 +	18,277459 +
8,0	10,707030 +	11,877147 +	13,042931 +	14,204243 +	15,360932 +	16,512837 +	17,659784 +	18,801584 +
8,5	10,959714 +	12,160444 +	13,357518 +	14,550644 +	15,739903 +	16,925117 +	18,106164 +	19,282911 +
	$\bar{5}$ 741196	$\bar{5}$ 090681	$\bar{6}$ 419470	$\bar{7}$ 729364	$\bar{7}$ 021877	$\bar{8}$ 298298	$\bar{9}$ 559738	$\overline{10}$ 807163

concernent que la caractéristique.

log exp $-\frac{x^2}{2}$	x	H_{17}	H_{18}	H_{19}	H_{20}	H_{21}	H_{22}	H_{23}
—	—	—	—	—	—	—	—	—
	0,0		10,246578 —		11,826362 +		13,449615 —	
$\bar{1}$,997829	0,1	9,223116 +	10,162903 —	10,799930 —	11,732662 +	12,420201 +	13,345721 —	14,079973 —
$\bar{1}$,991314	0,2	9,449798 +	9,795559 —	11,016669 —	11,291722 +	12,626834 +	12,814778 —	14,276331 —
$\bar{1}$,986428	0,25	9,486384 +	8,961339 —	11,044483 —	10,314485 —	12,645531 +	12,488125 +	14,285535 —
$\bar{1}$,980457	0,3	9,485211 +	9,665913 +	11,030399 —	11,380979 —	12,617604 +	13,099864 +	14,242696 —
$\bar{1}$,965256	0,4	9,355273 +	10,161744 +	10,844902 —	11,783512 —	12,364133 +	13,437167 +	13,902392 —
$\bar{1}$,945713	0,5	8,797608 +	10,299288 +	9,426469 —	11,880601 —	11,814806 —	13,494871 +	13,777980 +
$\bar{1}$,921827	0,6	9,146922 —	10,268429 +	10,861872 +	11,790799 —	12,562476 —	13,333706 +	14,270780 +
$\bar{1}$,893598	0,7	9,504844 —	10,004449 +	11,111475 +	11,307376 —	12,736767 —	11,947996 +	14,382461 +
$\bar{1}$,877855	0,75	9,580307 —	9,575476 +	11,154146 +	10,850878 +	12,748028 —	13,056001 —	14,360299 +
$\bar{1}$,861026	0,8	9,615419 —	9,534192 —	11,155410 +	11,554911 +	12,711538 —	13,367478 —	14,276851 +
$\bar{1}$,824111	0,9	9,571696 —	10,255175 —	11,008104 +	11,938137 +	12,400419 —	13,612250 —	13,567266 +
$\bar{1}$,782853	1,0	9,279099 —	10,455430 —	10,056050 +	12,044232 +	12,245346 +	13,633310 —	14,213197 —
$\bar{1}$,737252	1,1	9,013064 +	10,482079 —	11,016437 —	11,965956 +	12,791579 +	13,401725 —	14,515571 —
$\bar{1}$,687308	1,2	9,633790 +	10,315911 —	11,310880 —	11,470530 +	12,949031 +	12,950957 +	14,568014 —
$\bar{1}$,660707	1,25	9,758931 +	10,065213 —	11,372359 —	11,169329 —	12,957070 +	13,460140 +	14,513833 —
$\bar{1}$,633021	1,3	9,835833 +	8,356854 —	11,393176 —	11,802271 —	12,916022 +	13,681855 +	14,375962 —
$\bar{1}$,574391	1,4	9,878767 +	10,421986 +	11,297385 —	12,192958 —	12,552280 +	13,877843 +	13,735677 +
$\bar{1}$,511419	1,5	9,749082 +	10,707670 +	10,690020 —	12,319187 —	12,633161 —	13,873294 +	14,616110 +
$\bar{1}$,444103	1,6	8,905122 +	10,801835 +	11,240115 +	12,267534 —	13,109848 —	13,562951 +	14,834807 +
$\bar{1}$,372444	1,7	9,787813 —	10,733997 +	11,607603 +	11,833860 —	13,267752 —	13,535738 —	14,844073 +
$\bar{1}$,334987	1,75	9,995511 —	10,599512 +	11,695026 +	11,348440 +	13,279631 —	13,880833 —	14,757152 +
$\bar{1}$,296443	1,8	10,129224 —	10,271500 +	11,741960 +	12,106278 +	13,242615 —	14,066637 —	14,543509 +
$\bar{1}$,216098	1,9	10,269579 —	10,603532 —	11,713646 +	12,542883 +	12,870617 —	14,242565 —	14,528448 —
$\bar{1}$,131411	2,0	10,269814 —	11,037763 —	11,368708 +	12,705874 +	13,040262 +	14,229117 —	15,064705 —
$\bar{1}$,042381	2,1	10,042829 —	11,217441 —	11,470734 —	12,701376 +	13,517743 +	13,862206 —	15,244336 —
$\bar{2}$,949007	2,2	9,703528 +	11,250969 —	11,985017 —	12,401704 +	13,696700 +	14,052844 +	15,228297 —
$\bar{2}$,900692	2,25	10,201003 +	11,203062 —	12,110633 —	11,414342 +	13,722415 +	14,355215 +	15,114757 —
$\bar{2}$,851291	2,3	10,446347 +	11,080248 —	12,192979 —	12,415370 —	13,702501 +	14,532980 +	14,811938 —
$\bar{2}$,749332	2,4	10,719921 +	10,399745 +	12,247597 —	12,975091 —	13,405076 +	14,714813 +	15,137020 +
$\bar{2}$,642830	2,5	10,843813 +	11,396153 +	12,103013 —	13,198641 —	13,451626 —	14,717777 +	15,586067 +
$\bar{2}$,532085	2,6	10,834642 +	11,703379 +	11,221362 +	13,263119 —	14,008454 —	14,379418 +	15,758322 +
$\bar{2}$,416997	2,7	10,558033 +	11,847551 +	12,397981 +	13,122196 —	14,234406 —	14,568118 —	15,744360 +
$\bar{2}$,357824	2,75	9,752136 +	11,871051 +	12,589239 +	12,837462 —	14,285950 —	14,888508 —	15,627874 +
$\bar{2}$,297566	2,8	10,544655 —	11,856227 +	12,722918 +	12,361142 +	14,297707 —	15,082043 —	15,294136 +
$\bar{2}$,173792	2,9	11,158997 —	11,607909 +	12,877546 +	13,452453 +	14,137763 —	15,298184 —	15,738919 —
$\bar{2}$,045675	3,0	11,438582 —	11,539592 —	12,892342 +	13,778081 +	13,679101 +	15,348890 —	16,190322 —
$\bar{3}$,913215	3,1	11,588165 —	12,190685 —	12,636364 +	13,933418 +	14,554761 +	15,139543 —	16,386200 —
$\bar{3}$,776412	3,2	11,622601 —	12,482810 —	12,639058 —	13,942636 +	14,866310 +	15,010269 +	16,411427 —
$\bar{2}$,706382	3,25	11,578572 —	12,575774 —	13,034674 —	13,861359 +	14,956939 +	15,452441 +	16,330898 —
$\bar{3}$,635267	3,3	11,455056 —	12,640652 —	13,269240 —	13,637912 +	15,012943 +	15,696800 +	16,096754 —
$\bar{3}$,489778	3,4	11,036965 +	12,679436 —	13,561393 —	13,819825 —	15,003411 +	15,983510 +	16,324683 +
$\bar{3}$,339946	3,5	11,922094 +	12,503197 —	13,719230 —	13,390334 —	14,575062 +	16,112234 +	16,869838 +
$\bar{3}$,185772	3,6	12,278670 +	12,216798 +	13,752245 —	14,671714 —	15,049215 —	16,066648 +	17,124577 +
$\bar{3}$,027254	3,7	12,500324 +	13,031097 +	15,536988 —	14,821526 —	15,547649 —	15,238635 +	17,225554 +
$\bar{4}$,946367	3,75	12,576310 +	12,230287 +	12,916858 —	14,849844 —	15,697001 —	15,881231 —	17,209381 +
$\bar{4}$,864394	3,8	12,629803 +	13,384662 +	13,488267 +	14,837252 —	15,809960 —	16,305170 —	17,115962 +
$\bar{4}$,697190	3,9	12,653001 +	13,606605 +	14,185716 +	14,531190 —	15,943726 —	16,734400 —	16,563769 —
$\bar{4}$,525644	4,0	12,438956 +	13,734551 +	14,525352 +	14,792166 +	15,926962 —	16,971475 —	17,576633 —
$\bar{4}$,349755	4,1	12,406517 —	13,747887 +	14,740897 +	15,378220 +	15,386869 —	17,080349 —	17,944195 —
$\bar{4}$,169523	4,2	13,123299 —	13,468147 +	14,860360 +	15,696673 +	16,106428 +	17,006747 —	18,150860 —
$\bar{4}$,077778	4,25	13,327944 —	12,155444 —	14,877298 +	15,810385 +	16,394003 +	16,784139 —	18,206058 —
$\bar{5}$,984948	4,3	13,495139 —	13,684993 —	14,850870 +	15,899841 +	16,601110 +	15,989113 +	18,223309 —
$\bar{5}$,796029	4,4	13,758811 —	14,313056 —	14,409095 +	16,003056 +	16,894102 +	17,425882 +	18,042064 —
$\bar{5}$,602768	4,5	13,953759 —	14,671625 —	14,995196 —	15,951316 +	17,079239 +	17,847993 +	18,025895 +
$\bar{5}$,405164	4,6	14,084896 —	14,930594 —	15,539573 —	14,715229 +	17,156349 +	18,112896 +	18,750085 +
$\bar{5}$,203217	4,7	14,130365 —	15,121789 —	15,879808 —	16,321685 —	17,025877 +	18,273840 +	19,113574 +
$\bar{5}$,100615	4,75	14,096423 —	15,193116 —	16,013881 —	16,588903 —	16,646696 +	18,311966 +	19,249859 +
$\bar{6}$,996928	4,8	13,977876 —	15,245866 —	16,129965 —	16,796267 —	16,785276 —	18,310016 +	19,348014 +
$\bar{6}$,786295	4,9	13,795968 +	15,271529 —	16,313092 —	17,115648 —	17,659421 —	18,003451 +	19,476589 +
$\bar{6}$,571319	5,0	14,651012 +	15,017413 —	16,423692 —	17,353566 —	18,077763 —	18,394581 —	19,444365 +
$\bar{6}$,352000	5,1	15,093829 +	15,264980 +	16,413414 —	17,524001 —	18,375211 —	19,007044 —	18,859221 +
$\bar{6}$,128339	5,2	15,435977 +	15,940639 +	15,876482 —	17,612475 —	18,597694 —	19,379779 —	19,875710 —
$\bar{6}$,014879	5,25	15,586916 +	16,164584 +	16,155830 +	17,574678 —	18,654755 —	19,500301 —	20,125692 —
$\bar{7}$,900334	5,3	15,728464 +	16,358761 +	16,694336 +	17,536047 —	18,749805 —	19,654661 —	20,364129 —
$\bar{7}$,667986	5,4	15,989981 +	16,693704 +	17,259359 +	16,930835 +	18,802574 —	19,858116 —	20,698738 —
$\bar{7}$,431296	5,5	16,229669 +	16,984592 +	17,653941 +	18,110848 +	18,583399 —	19,983905 —	20,950063 —
$\bar{7}$,190263	5,6	16,452769 +	17,246966 +	17,980777 +	18,602564 +	18,818483 +	19,975227 —	21,129558 —
$\bar{8}$,944886	5,7	16,662619 +	17,488797 +	18,268980 +	18,976230 +	19,526589 +	19,157451 —	21,215655 —
$\bar{8}$,820569	5,75	16,763317 +	17,603553 +	18,402842 +	19,140633 +	19,762234 +	19,927172 +	21,196601 —
$\bar{8}$,695167	5,8	16,861503 +	17,714787 +	18,531238 +	19,294762 +	19,967318 +	20,394360 +	21,080933 —
$\bar{8}$,441105	5,9	17,051072 +	17,927990 +	18,774356 +	19,579670 +	20,322987 +	20,947825 +	21,082023 +
$\bar{8}$,182699	6,0	17,232568 +	18,130526 +	19,002479 +	19,841135 +	20,633550 +	21,351733 +	21,905716 +
$\bar{9}$,919951	6,1	17,406955 +	18,323945 +	19,218358 +	20,084889 +	20,914893 +	21,692160 +	22,378056 +
$\bar{9}$,652860	6,2	17,575006 +	18,509423 +	19,423934 +	20,314538 +	21,175126 +	21,995342 +	22,754530 +
$\bar{9}$,517686	6,25	17,656856 +	18,599480 +	19,523322 +	20,424869 +	21,298898 +	22,136908 +	22,923010 +
9,381426	6,3	17,737349 +	18,687882 —	19,620644 —	20,532530 +	21,419035 -	22,273076 +	23,082124 +
$\bar{9}$,105649	6,4	17,894507 +	18,860061 +	19,809590 +	20,740625 +	21,649732 +	22,531814 +	23,378610 +
$\overline{10}$,825529	6,5	18,046920 +	19,026569 +	19,991643 +	20,940143 +	21,869377 +	22,775536 +	23,652834 +
$\overline{10}$,541066	6,6	18,194964 +	19,187910 +	20,167506 +	21,132105 +	22,079553 +	23,006911 +	23,909941 +
$\overline{10}$,252260	6,7	18,338963 +	19,344513 +	20,337760 +	21,317328 +	22,281462 +	23,227836 +	24,153238 +
$\overline{10}$,106229	6,75	18,409537 +	19,421154 +	20,420938 +	21,407625 +	22,379619 +	23,334837 +	24,270448 +
$\overline{11}$,959112	6,8	18,479203 +	19,496745 +	20,502891 +	21,496477 +	22,476047 +	23,439727 +	24,385008 +
$\overline{11}$,661620	6,9	18,615930 +	19,644925 +	20,663313 +	21,670101 +	22,664068 +	23,643673 +	24,606915 +
$\overline{11}$,359785	7,0	18,749368 +	19,789330 +	20,819381 +	21,838666 +	22,846147 +	23,840540 +	24,820217 +
$\overline{13}$,785468	7,5	19,373446 +	20,462440 +	21,544039 +	22,617792 +	23,683175 +	24,739585 +	25,785312 +
$\overline{14}$,102577	8,0	19,938032 +	21,068902 +	22,193948 +	23,312897 +	24,425446 +	25,531258 +	26,629950 +
$\overline{16}$,311112	8,5	20,455220 +	21,622935 +	22,785896 +	23,943923 +	25,096826 +	26,244391 +	27,386390 +
	N	**$\overline{10}$ 041423**	**$\overline{11}$ 263272**	**$\overline{12}$ 473380**	**$\overline{13}$ 672350**	**$\overline{14}$ 860726**	**$\overline{14}$ 038999**	**$\overline{15}$ 207620**

Les signes placés ***devant*** *les logar*

x	H_{24}	H_{25}	H_{26}	H_{27}	H_{28}	H_{29}	H_{30}
—	—	—	—	—	—	—	—
,0	15,112369 +		16,811339 —		18,543732 +		20,307160 —
,1	14,998116 +	15,775949 +	16,686544 —	17,505339 —	18,408208 +	19,265756 +	20,160712 —
,2	14,351621 +	15,961855 +	15,879199 —	17,680611 —	17,336771 +	19,430202 +	18,260995 —
,25	14,376643 —	15,961161 +	16,216801 +	17,669575 —	18,050472 —	19,408341 +	19,891817 +
,3	14,834955 —	15,902171 +	16,590863 +	17,592989 —	18,369227 —	19,312451 +	20,170389 +
,4	15,121430 —	15,443380 +	16,834744 +	16,952590 —	18,575496 —	18,303353 +	20,342114 +
,5	15,139121 —	15,629049 —	16,810389 +	17,456304 +	18,505651 —	19,283695 —	20,221667 -
,6	14,885383 —	15,994569 —	16,424082 +	17,736714 +	17,891694 —	19,498000 —	18,870713 +
,7	14,472663 +	16,047824 —	16,483966 —	17,730675 +	18,379985 +	19,427523 —	20,246978 —
,75	14,938078 +	15,986909 —	16,762757 —	17,620858 +	18,574460 +	19,249450 —	20,388022 —
,8	15,138231 +	15,837619 —	16,901716 —	17,362086 +	18,669750 +	18,733291 —	20,446829 —
,9	15,290066 +	15,240069 +	16,974873 —	17,415410 —	18,665391 +	19,359930 +	20,356395 —
,0	15,217621 +	16,047012 +	16,779882 —	17,845053 —	18,267895 +	19,632479 +	19,335952 —
,1	14,642434 +	16,222685 +	16,169935 +	17,922103 —	18,421169 —	19,612812 +	20,385915 +
,2	15,113441 —	16,165421 +	17,000222 +	17,716793 —	18,823019 —	19,120762 +	20,620729 +
,25	15,331070 —	16,013347 +	17,123663 +	17,309361 —	18,885845 —	18,892343 —	20,629843 +
,3	15,451640 —	15,607702 +	17,181810 +	17,265878 +	18,888056 —	19,483180 —	20,567163 +
,4	15,521115 —	16,075809 —	17,122711 +	17,995897 +	18,642414 —	19,830999 —	19,811919 +
,5	15,341737 —	16,421948 —	16,485208 +	18,166009 +	18,438746 +	19,868254 —	20,580680 —
,6	14,704152 +	16,494071 —	17,097330 —	18,086965 +	19,028000 +	19,535093 —	20,862331 —
,7	15,597015 +	16,302717 —	17,424808 —	17,145511 +	19,171343 +	19,629578 +	20,854696 —
,75	15,740129 +	15,913866 —	17,482238 —	17,803452 —	19,151247 +	19,930422 +	20,718867 —
,8	15,820938 +	15,848680 +	17,485227 —	18,166537 —	19,050098 +	20,088398 +	20,321496 —
,9	15,829832 +	16,622087 +	17,252215 —	18,455965 —	18,081405 —	20,191532 +	20,819930 +
,0	15,498781 +	16,834582 +	17,063073 +	18,490014 —	19,269644 —	19,994051 +	21,168403 +
,1	15,604510 —	16,828379 +	17,684871 +	18,167203 —	19,509336 —	19,727567 —	21,217400 +
,2	16,101686 —	16,408045 +	18,871865 +	18,288965 +	19,500294 —	20,394742 —	20,871241 +
,25	16,211747 —	16,031758 —	17,884093 +	18,602643 +	19,367857 —	20,517555 —	20,109793 —
,3	16,271317 —	16,738671 —	17,833692 +	18,777095 +	18,967889 —	20,577383 —	21,079073 —
,4	16,237393 —	17,172371 —	17,175631 +	18,926996 +	19,511637 +	20,501662 —	21,532454 —
,5	15,675870 —	17,319654 —	17,906748 —	18,833903 +	19,890280 +	18,802734 +	21,650636 —
,6	16,273873 +	17,249077 —	18,270009 —	17,658615 —	19,992047 +	20,729230 +	21,463466 —
,7	16,672018 +	16,103384 —	18,383471 —	19,093347 —	19,803647 +	21,016143 +	21,281962 +
,75	16,770353 +	17,080514 +	18,358807 —	19,274721 —	19,297397 +	21,065673 +	21,719955 +
,8	16,823399 +	17,444681 +	18,248057 +	19,387232 —	19,612696 —	21,055512 +	21,941565 +
,9	16,775282 +	17,784498 +	17,741137 +	19,454290 —	20,289682 —	20,666404 +	22,145859 +
,0	15,987683 +	17,904340 +	18,636269 +	19,197364 —	20,516165 —	21,036291 —	22,097391 +
,1	16,941686 —	17,796503 +	18,916576 +	19,269927 +	20,518771 —	21,489931 —	18,737415 —
,2	17,326638 —	17,078793 —	18,992998 +	19,840174 +	19,946521 —	21,647545 —	22,367329 —
,25	17,430771 —	17,859893 —	18,943192 +	19,976313 +	20,151390 +	21,641638 —	22,564663 —
,3	17,493213 —	18,162849 —	18,775501 +	20,060761 +	20,640562 +	21,550986 —	22,683612 —
,4	17,476032 —	18,484104 —	18,761042 —	20,076657 +	21,050285 +	20,979402 +	22,768156 —
,5	16,886082 —	18,612302 —	19,394834 —	19,593408 +	21,208134 +	21,959431 +	22,475735 —
,6	17,626237 +	18,525015 —	19,655747 —	20,181008 —	21,130952 +	22,260774 +	22,722969 +
,7	18,066032 +	17,737692 +	19,733723 —	20,632710 —	20,400553 —	22,345899 +	23,252115 +
,75	18,194392 +	18,597762 +	19,685952 —	20,755781 —	21,218487 —	22,290247 +	23,384251 +
,8	18,283621 +	18,920837 +	19,515010 —	20,833871 —	21,533588 —	22,087561 +	23,464097 +
,9	18,344359 +	19,278631 +	19,575958 +	20,841311 —	21,871958 —	22,283839 —	23,450183 +
,0	18,110439 +	19,453694 +	20,211971 +	20,242357 —	22,008405 —	22,855996 —	22,233114 +
,1	18,224368 —	19,454324 +	20,501385 +	21,049656 —	21,899689 —	23,106774 —	23,769500 +
,2	18,858346 —	18,864211 +	20,625607 +	21,500625 +	21,579543 +	23,162684 —	24,158958 —
,25	19,035930 —	19,181495 —	20,617030 +	21,634377 +	22,154394 +	23,079245 —	24,266644 —
,3	19,171148 —	19,674590 —	20,525026 +	21,727455 +	22,444446 +	22,775828 —	24,327795 —
,4	19,341616 —	20,147241 —	20,137359 —	21,784710 +	22,785418 +	23,291803 +	24,259047 —
,5	19,359123 —	20,409445 —	21,067174 —	21,453850 +	22,947553 +	23,805082 +	23,781931 +
,6	18,898202 —	20,534981 —	21,440564 —	21,877869 —	22,900225 +	24,062162 +	24,778603 +
,7	19,552417 +	20,459519 —	21,652435 —	22,435271 —	22,131239 —	24,145662 +	25,143968 +
,75	19,872365 +	20,161991 —	21,708103 —	22,612346 —	23,054495 —	24,085176 +	25,258490 +
,8	20,079229 +	19,916160 +	21,716771 —	22,734763 —	23,380101 —	23,867542 +	25,322072 +
,9	20,393177 +	20,993453 +	21,433013 —	22,890883 —	23,789521 —	24,225346 —	25,284604 +
,0	20,593639 +	21,412932 +	21,796721 +	22,857000 —	24,024322 —	24,816050 —	24,615970 —
,1	20,676600 +	21,682077 +	22,403283 +	21,907161 +	24,108681 —	25,132019 —	25,804437 —
,2	20,507499 +	21,842074 +	22,749799 +	23,348479 +	23,854369 —	25,299509 —	26,219577 —
,25	19,726132 +	21,843232 +	22,848334 +	23,577558 +	23,207728 +	25,289527 —	26,330146 —
,3	20,573566 —	21,853118 +	22,974571 +	23,798604 +	24,196945 +	25,268064 —	26,459065 —
,4	21,317883 —	21,185405 +	23,081016 +	24,086999 +	24,825294 +	24,580860 +	26,540029 —
,5	21,730181 —	22,212502 —	22,950355 +	24,262306 +	25,184879 +	25,819062 +	26,211089 —
,6	22,031331 —	22,745809 —	22,936362 —	24,285276 +	25,419393 +	26,269907 +	26,749477 +
,7	22,256957 —	23,104248 —	23,737023 —	23,589725 +	25,530261 +	25,561986 +	27,340757 +
,75	22,341909 —	23,248511 —	23,972814 —	24,200520 —	25,511553 +	26,664948 +	27,535697 +
,8	22,404523 —	23,374008 —	24,168918 —	24,682321 —	25,377571 +	26,737337 +	27,694793 +
,9	22,423897 —	23,569546 —	24,484663 —	25,223247 —	25,511394 —	26,742942 +	27,924875 +
6,0	21,833195 —	23,670299 —	24,722317 —	25,590785 —	26,261943 —	25,034998 —	28,020009 +
6,1	22,812437 +	23,549206 —	24,878938 —	25,868667 —	26,692843 —	27,273217 —	27,756438 +
6,2	23,397108 +	23,564107 +	24,899335 —	26,069688 —	27,011802 —	27,790065 —	28,227154 —
6,25	23,619578 +	24,073926 +	24,778415 —	26,135752 —	27,141290 —	27,984582 —	28,605733 —
6,3	23,819300 +	24,400051 +	24,123211 —	26,168399 —	27,251664 —	28,153504 —	28,880158 —
6,4	24,174782 +	24,884489 +	25,367964 +	25,999569 —	27,404611 —	28,429766 —	29,294657 —
6,5	24,491568 +	25,272723 +	25,947042 +	26,246463 +	27,395688 —	28,625410 —	29,606890 —
6,6	24,782051 +	25,611764 +	26,375160 +	27,001892 +	26,650789 +	28,701892 —	29,839107 —
6,7	25,052946 +	25,919415 +	26,738969 +	27,481016 +	28,039705 +	28,355744 —	29,972900 —
6,75	25,182397 +	26,064417 +	26,905734 +	27,684352 +	28,338497 +	28,372827 +	29,975883 —
6,8	25,308373 +	26,204550 +	27,064872 +	27,872901 +	28,588767 +	29,040147 +	29,879868 —
6,9	25,551087 +	26,472334 +	27,364758 +	28,218357 +	29,013212 +	29,696153 +	29,942617 +
7,0	25,783041 +	26,726092 +	27,645139 +	28,533571 +	29,379803 +	30,159461 +	30,799625 +
7,5	26,822511 +	28,847156 +	28,858973 +	29,856341 +	30,837124 +	31,798387 +	32,735848 +
8,0	27,721092 +	28,804188 +	29,878665 +	30,943852 +	31,998948 +	33,042987 +	34,074771 +
8,5	28,522569 +	29,652644 +	30,776303 +	31,893192 +	33,002914 +	34,105012 +	35,198962 +
N	**$\overline{16}$ 867000**	**$\overline{17}$ 517515**	**$\overline{18}$ 659513**	**$\overline{19}$ 793316**	**$\overline{20}$ 919222**	**$\overline{20}$ 037508**	**$\overline{21}$ 148433**

ncernent que la caractéristique.

rithmes qui a été fait deux fois : une fois avec une table à cinq décimales ; une autre fois avec une table à six décimales. Étant donné le nombre considérable de chiffres (plus de 20 000) sur lequel porte ce travail, le maximum a été fait pour éviter les fautes numériques qui rendraient l'usage de la table très désagréable.

J'exprime ici tous mes remerciements et toutes mes félicitations au *Journal de Physique* pour avoir bien voulu assumer la tâche très lourde et très ingrate de l'impression de cette table, dont la nécessité a été sentie par tous les spécialistes à tel point que plusieurs d'entre eux avaient entrepris séparément des calculs analogues.

Note. — *Les nécessités typographiques nous ont imposé de mettre le signe moins des caractéristiques négatives,* ***devant*** *le logarithme au lieu de le mettre, comme d'habitude, au-dessus de la caractéristique modifiée. Il est bien entendu que les mantisses restent positives.*

Les signes placés ***après*** *les logarithmes sont les signes des polynômes correspondants.*

Manuscrit reçu le 26 décembre 1957.

BIBLIOGRAPHIE

[1] Herzberg (G.), Spectra of Diatomic Molecules, p. 78 (Van Nostrand, 1950).
[2] Gaydon (A. G.) et Pearse (P. W.), *Proc. Roy. Soc.*, 1939, **173**, 37 : $0 \leqslant v \leqslant 10$; $0 \leqslant x \leqslant 6$ par demi-unité.
[3] Pillow (M. E.), *Proc. Phys. Soc.*, 1949, **62**, 237 : $0 \leqslant v \leqslant 8$; $0 \leqslant x \leqslant 6$ par quarts d'unité.
[4] Pillow (M. E.), *Proc. Phys. Soc.*, 1950, **63**, 941 : $8 \leqslant v \leqslant 16$; $0 \leqslant x \leqslant 7$ par quarts d'unité.
[5] Weniger (Ch.) et Herman (R.), *J. Physique Rad.*, 1954, **15**, 328 : $17 \leqslant v \leqslant 30$; $0 \leqslant x \leqslant 8{,}5$ par quarts d'unité.
[6] Je remercie ici la Société Bull qui a effectuée gracieusement ce calcul.

REVUE DES LIVRES

Van Santen (G. W.), **Les vibrations mécaniques.** 1 vol. relié de 15 × 23 cm, 316 p., Bibliothèque technique Philips ; Dunod, Paris, 1957. Prix : 2 800 F.)

Cet ouvrage embrasse l'ensemble des phénomènes vibratoires intéressant les ingénieurs : mécaniques (pendules, arbres, cordes), électriques, acoustiques, aérodynamiques. Il est d'une clarté et d'une simplicité remarquables et contient de très nombreux exemples traités numériquement. Il contient aussi à la fin une description des méthodes de mesure et des appareils. Voici la liste des questions traitées : Vibrations non amorties, amorties, forcées, analogies entre systèmes mécanique et électrique, cas de plusieurs degrés de liberté, isolation, résonance, propagation des vibrations, son, vibrations des arbres et leur équilibrage, amortissement, effets des vibrations, appareils et conseils pratiques pour les mesures. Ouvrage à conseiller aux étudiants et ingénieurs et aussi à tout lecteur désirant étendre ses connaissances physiques et techniques.

J. Winter.

Richardson (E. G.), **Spectrométrie de relaxation (Relaxation Spectrometry.)** 1 vol., 15,5 × 23 cm, 140 pages, North-Holland Publishing Company, Amsterdam, 1957, 20 guilders.

Dans ce livre, l'auteur s'est volontairement limité à l'étude de la relaxation des systèmes soumis à des sollicitations mécaniques. Un chapitre toutefois est consacré à la comparaison des relaxations mécaniques et diélectriques.

Cet ouvrage fait le point des méthodes expérimentales permettant d'étudier les frottements internes (en particulier dans les métaux et les hauts polymères) pour des fréquences s'étendant des infra-sons aux ultra-sons. D'autre part l'influence de la température est systématiquement envisagée et un parallèle intéressant rapproche les résultats relatifs à ces deux variables, fréquence et température.

Ce livre où les calculs sont réduits au minimum, est d'une lecture aisée. Il doit être suivi, dans la même collection, d'un ouvrage du Pr Meixner où seront exposés les aspects théoriques de la relaxation acoustique.

A. Zarembovitch.

Vašiček (Antonin), **Détermination des propriétés optiques et préparation des couches minces.** (Mèreni a vytvareni tenkych vrstev v optice.) 1 vol., 21 × 15 cm, 300 pages, 75 figures. Édition de l'Académie des Sciences de Tchécoslovaquie, Prague, 1957.

Comme l'indique le titre cet ouvrage comprend deux parties. Dans la première l'auteur étudie les différentes méthodes permettant de déterminer les propriétés et les constantes optiques des couches minces (couches transparentes déposées sur des diélectriques ou sur des métaux, couches métalliques). Il insiste surtout sur la méthode polarimétrique, appliquée aux couches transparentes déposées sur des diélectriques ; méthode qui a déjà fait l'objet de nombreuses publications originales de sa part. Il indique comment on pourrait l'appliquer aux couches transparentes inhomogènes et aux couches transparentes déposées sur un métal (par exemple Al_2O_3 sur aluminium).

La mesure de l'épaisseur d'une couche mince par la méthode de Tolansky améliorée par Lukes et la détermination des constantes optiques d'une couche métallique font l'objet de deux chapitres très intéressants.

La seconde partie de l'ouvrage est consacrée à la préparation des dépôts antiréfléchissants et des couches métalliques minces. Dans l'introduction l'auteur donne d'abord quelques renseignements sur la constitution des verres et l'action sur leur surface de la vapeur d'eau et des acides, puis il passe en revue les différentes méthodes chimiques et physiques permettant de déposer des couches minces. Il étudie ensuite tout particulièrement la préparation des miroirs métalliques par évaporation sous vide et la protection des miroirs d'aluminium par des couches minces d'alumine pure ou d'alumine associée à de l'oxyde de titane. Il termine en donnant quelques indications sur la détermination des constantes optiques des semiconducteurs dont l'importance ne cesse de grandir.

Excellent ouvrage écrit par un spécialiste dont les travaux sur la question font autorité.

P. Rouard.

REPRÉSENTATIONS SPINORIELLES FONDAMENTALES DU GROUPE DE LORENTZ GÉNÉRAL ET RETOURNEMENTS DE L'ESPACE, DU TEMPS ET DE L'UNIVERS.

Par J. WINOGRADZKI,
Institut Henri-Poincaré, Paris.

Sommaire. — Étude des représentations spinorielles du groupe de Lorentz général qui sont les plus simples pour les retournements de l'espace, du temps ou de l'Univers, et de celles qui sont les plus simples pour l'ensemble de ces trois retournements.

Abstract. — Study of the spinor representations of the full Lorentz group which are the most simple for the reflections of space, time or the Universe, and of those which are the most simple for all the three reflections.

L'application de l'algorithme spinoriel à l'étude d'un problème physique peut être facilitée par l'adoption d'une représentation spinorielle particulière. On sait le service que rendent certaines représentations devenues classiques. Dans ce travail, nous étudions les représentations spinorielles du groupe de Lorentz général qui sont les plus simples pour les retournements de l'espace, du temps et de l'Univers.

Les représentations normales.

1. **Définition des représentations normales.** — Considérons les trois groupes de deux éléments contenant, en dehors de la transformation identique, l'un des trois retournements fondamentaux :

le retournement de l'espace

$$x^\alpha \to -x^\alpha, \qquad x^4 \to x^4, \tag{1.1}$$

le retournement du temps

$$x^\alpha \to x^\alpha, \qquad x^4 \to -x^4, \tag{1.2}$$

le retournement de l'Univers

$$x^k \to -x^k. \tag{1.3}$$

(Les indices grecs prennent les valeurs 1 à 3, les indices latins 1 à 4 ; $x^4 = ict$. Les systèmes de référence sont orthonormaux.) Ces trois groupes sont des sous-groupes du groupe de Lorentz général. Nous appelons « normales » les représentations spinorielles du groupe de Lorentz général, réduites, pour l'un de ces trois sous-groupes, en représentations de dimension 1.

Il résulte de cette définition que trois types de représentations normales sont à distinguer, suivant la nature du retournement figurant dans la définition (« retournement caractéristique »). Ils seront désignés par (E), (T) et (U).

2. **Une condition nécessaire et suffisante pour qu'une représentation spinorielle soit normale.** — Comme il est bien connu, la matrice de transformation spinorielle s'écrit pour le retournement de l'espace (1.1)

$$\underset{E}{S} = \pm \underset{E}{\lambda}\, \gamma^4, \tag{2.1}$$

pour le retournement du temps (1.2)

$$\underset{T}{S} = \pm \underset{T}{\lambda}\, \gamma^1 \gamma^2 \gamma^3 \tag{2.2}$$

et pour le retournement de l'Univers (1.3)

$$\underset{U}{S} = \pm \underset{E}{\lambda}\underset{T}{\lambda}\, \gamma^1 \gamma^2 \gamma^3 \gamma^4. \tag{2.3}$$

γ^k sont des matrices de Dirac, c'est-à-dire quatre matrices d'ordre quatre satisfaisant à la condition

$$\frac{1}{2}(\gamma^i \gamma^k + \gamma^k \gamma^i) = \delta^{ik} I. \tag{2.4}$$

(I est la matrice unité d'ordre quatre.) $\underset{E}{\lambda} = 1$ ou i, $\underset{T}{\lambda} = 1$ ou i.

Les valeurs de $\underset{E}{\lambda}$ et de $\underset{T}{\lambda}$ déterminent la flectovariance du spineur

$$\Psi \equiv \overset{\underset{T}{\lambda}}{\underset{\underset{E}{\lambda}}{\Psi}}$$

considéré [3].

Ainsi, pour qu'une représentation spinorielle soit normale, il faut et il suffit que l'une des trois matrices γ^4, $\gamma^1\gamma^2\gamma^3$, $\gamma^1\gamma^2\gamma^3\gamma^4$ soit diagonale. Or

$$(\gamma^4)^2 = -(\gamma^1 \gamma^2 \gamma^3)^2 = (\gamma^1 \gamma^2 \gamma^3 \gamma^4)^2 = I. \tag{2.5}$$

$$\mathrm{Tr}\,(\gamma^4) = \mathrm{Tr}\,(\gamma^1 \gamma^2 \gamma^3) = \mathrm{Tr}\,(\gamma^1 \gamma^2 \gamma^3 \gamma^4) = 0. \tag{2.6}$$

Si l'une des trois matrices γ^4, $\gamma^1\gamma^2\gamma^3$, $\gamma^1\gamma^2\gamma^3\gamma^4$ est diagonale, l'une des trois matrices γ^4, $i\gamma^1\gamma^2\gamma^3$, $\gamma^1\gamma^2\gamma^3\gamma^4$ est donc égale, à l'ordre des éléments près, à la matrice

$$J = \begin{pmatrix} \mathbf{1} & \\ & -\mathbf{1} \end{pmatrix}, \tag{2.7}$$

$\mathbf{1}$ étant la matrice unité d'ordre deux.

3. **Forme des matrices de Dirac normales.** — Les matrices diagonales ou antidiagonales par rapport aux sous-matrices joueront un grand rôle dans ce qui suit. Pour alléger le langage, nous appellerons « gonales » les matrices diagonales ou antidiagonales, « quasi-gonales », « quasi-diagonales » ou « quasi-antidiagonales » les matrices d'ordre $2n$ gonales, diagonales ou antidiagonales par rapport aux sous-matrices d'ordre n.

Pour déterminer la forme des matrices de Dirac « normales » — matrices de Dirac correspondant à une représentation normale — utilisons le fait qu'une matrice commutant avec J est quasi-diagonale et qu'une matrice anticommutant avec J est quasi-antidiagonale.

Chacune des matrices γ^k commute ou anticommute avec chacune des matrices γ^4, $\gamma^1\gamma^2\gamma^3$, $\gamma^1\gamma^2\gamma^3\gamma^4$. Les matrices de Dirac normales sont donc quasi-gonales.

La définition des trois matrices γ^4, $(\pm)\, \gamma^1\gamma^2\gamma^3$, $(\pm)\, \gamma^1\gamma^2\gamma^3\gamma^4$ est symétrique par rapport aux trois indices d'espace. Par conséquent, chacune d'entre elles ou bien commute avec les trois matrices γ^α ou bien anticommute avec ces trois matrices. Les trois matrices γ^α, appartenant à un même jeu de matrices de Dirac normales, sont donc toutes du même genre : toutes quasi-diagonales ou toutes quasi-antidiagonales.

Comme il n'existe pas de jeux de matrices de Dirac dont les quatre matrices seraient quasi-diagonales (¹), trois cas seulement peuvent se présenter :

I. — γ^k quasi-antidiagonales ;

II. — γ^α quasi-antidiagonales, γ^4 quasi-diagonale ;

III. — γ^α quasi-diagonales, γ^4 quasi-antidiagonale.

Dans chacun de ces trois cas, une seule des trois matrices γ^4, $\gamma^1\gamma^2\gamma^3$, $\gamma^1\gamma^2\gamma^3\gamma^4$ est quasi-diagonale. La nature de cette matrice détermine donc le type de la représentation. C'est $\gamma^1\gamma^2\gamma^3\gamma^4$ qui est quasi-diagonale dans le cas (I), γ^4 dans le cas (II) et $\gamma^1\gamma^2\gamma^3$ dans le cas (III). Les représentations (I) sont donc de type (U), les représentations (II) de type (E) et les représentations (III) de type (T).

Inversement, des matrices de Dirac quasi-gonales, les trois matrices γ^α étant du même genre, forment un jeu de matrices de Dirac normales.

En effet, dans ce cas, les trois matrices $\gamma^\alpha\,\gamma^\beta$ et l'une des trois matrices γ^4, $\gamma^1\gamma^2\gamma^3$, $\gamma^1\gamma^2\gamma^3\gamma^4$ sont quasi-diagonales. Les trois matrices $\gamma^\alpha\,\gamma^\beta$ anticommutent entre elles. Chacune des matrices γ^4, $\gamma^1\gamma^2\gamma^3$, $\gamma^1\gamma^2\gamma^3\gamma^4$ commute avec les trois matrices $\gamma^\alpha\,\gamma^\beta$. Une matrice d'ordre deux, commutant avec trois matrices d'ordre deux non singulières anticommutant entre elles, est proportionnelle à la matrice **1**. Les sous-matrices d'une matrice d'ordre quatre quasi-diagonale, commutant avec trois matrices d'ordre quatre quasi-diagonales non singulières anticommutant entre elles, sont donc également proportionnelles à la matrice **1**.

(¹) Sinon il existerait quatre matrices du second ordre satisfaisant à la condition

$$\frac{1}{2}\,(\gamma^i\,\gamma^k + \gamma^k\,\gamma^i) = \delta^{ik}\,\mathbf{1}.$$

4. **Propriété principale des représentations normales.** — Les représentations spinorielles normales du groupe de Lorentz général ont été définies comme les représentations spinorielles, réduites, pour certains groupes de deux éléments, en représentations de dimension 1. Cherchons les sous-groupes du groupe de Lorentz général pour lesquels les représentations normales sont réduites en représentations de dimension 2.

Comme il est bien connu, la matrice de transformation spinorielle s'écrit pour la rotation de l'angle θ de x^k vers x^m

$$\underset{km}{S}(\theta) = \cos\frac{\theta}{2}\,I - \sin\frac{\theta}{2}\,\gamma^k\,\gamma^m. \tag{4.1}$$

(L'angle θ est réel ou imaginaire suivant la nature du plan $x^k\,x^m$.)

En U-représentation, les six matrices $\gamma^k\,\gamma^m$ sont quasi-diagonales et, par conséquent, aussi $\underset{km}{S}$. En représentations de dimension 2, les U-représentations sont donc réduites pour le groupe de Lorentz propre (²).

En E-représentation et en T-représentation, les trois matrices $\gamma^\alpha\,\gamma^\beta$ sont quasi-diagonales et, par conséquent, aussi $\underset{\alpha\beta}{S}$. En représentations de dimension 2, les E-représentations sont donc réduites pour le groupe des rotations et retournements spatiaux, les T-représentations pour le groupe des rotations spatiales et du retournement du temps.

De ce qui précède, on déduit une nouvelle définition des représentations normales : représentations spinorielles du groupe de Lorentz général, réduites, en représentations de dimension 2, pour un groupe contenant les rotations spatiales et l'un des trois retournements fondamentaux (³).

En effet, dans de telles représentations, les trois matrices $\gamma^\alpha\,\gamma^\beta$ et l'une des trois matrices γ^4, $\gamma^1\gamma^2\gamma^3$, $\gamma^1\gamma^2\gamma^3\gamma^4$ sont quasi-diagonales. Que des matrices de Dirac satisfaisant à cette condition sont normales a été démontré au § 3.

(²) Sous-groupe du groupe de Lorentz général pour les transformations duquel dét. $\left(\frac{\partial x^i}{\partial x'^k}\right) = +1$.

(³) La quasi-diagonalité des matrices $\gamma^\alpha\,\gamma^\beta$ et $\gamma^1\,\gamma^2\,\gamma^3\,\gamma^4$ entraîne celle des matrices $\gamma^\alpha\,\gamma^4$. Les représentations spinorielles réduites pour le groupe des rotations spatiales et du retournement de l'Univers et celles réduites pour le groupe de Lorentz propre sont donc les mêmes.

5. **Représentations normales du groupe des retournements de l'espace, du temps et de l'Univers** [4]. — Il résulte de la forme des matrices de Dirac normales qu'en représentation normale, la matrice de transformation spinorielle est quasi-gonale pour chacun des trois retournements fondamentaux. D'où l'intérêt d'écrire, en représentation normale, les lois de transformation des spineurs pour les retournements de l'espace, du temps et de l'Univers en mettant en évidence les semi-spineurs.

1) En représentation normale, pour le retournement caractéristique, la matrice de transformation spinorielle s'écrit

$$S = \pm \underset{1}{\lambda} J, \tag{5.1}$$

le coefficient $\underset{1}{\lambda}$ étant égal, d'après (2.1), (2.2) et (2.3), à $\underset{E}{\lambda}$, $i\underset{T}{\lambda}$ ou $\underset{E}{\lambda}\underset{T}{\lambda}$, suivant la nature du retournement caractéristique. Donc, en représentation normale, pour le retournement caractéristique, chaque semi-spineur se transforme en lui-même, au coefficient ± 1 ou $\pm i$ près, les deux semi-spineurs étant de parités relatives opposées :

$$\varphi \to \pm \underset{1}{\lambda} \varphi, \qquad \psi \to \mp \underset{1}{\lambda} \psi. \tag{5.2}$$

(φ et ψ désignent les semi-spineurs Ψ^1, Ψ^2 et Ψ^3, Ψ^4 d'un spineur de Dirac Ψ^k).

2) En représentation normale, pour chacun des deux retournements fondamentaux non caractéristiques, la matrice de transformation spinorielle est quasi-antidiagonale et, par conséquent, chaque semi-spineur se transforme en une fonction de l'autre.

Les six représentations fondamentales.

6. **Condition supplémentaire imposée à la loi de transformation des semi-spineurs pour les retournements fondamentaux non caractéristiques.** — En représentation normale quelconque, pour chacun des deux retournements fondamentaux non caractéristiques, chaque semi-spineur se transforme en une fonction de l'autre. Pour un de ces deux retournements, imposons à ces fonctions une forme aussi simple que possible, en posant :

$$\varphi \to \pm \underset{2}{\lambda} \psi, \qquad \psi \to \pm \varepsilon \underset{2}{\lambda} \varphi \quad (\varepsilon = \pm 1) \tag{6.1}$$

avec $\underset{2}{\lambda} = 1$ ou i. (On ne peut pas poser $\underset{2}{\lambda} = 1$. La valeur de $\underset{2}{\lambda}$ dépend en effet de la flectovariance du spineur considéré, si $\underset{2}{\lambda} = 1$ pour certains spineurs, $\underset{2}{\lambda} = i$ pour les autres.)

La loi de transformation pour le dernier retournement fondamental se trouve ainsi déterminée. On obtient, en effectuant successivement, dans un ordre quelconque, les transformations (5.2) et (6.1) :

$$\varphi \to \pm \underset{3}{\lambda} \psi, \qquad \psi \to \mp \varepsilon \underset{3}{\lambda} \varphi, \tag{6.1'}$$

$\underset{3}{\lambda} = 1$ ou i. Les trois coefficients $\underset{\alpha}{\lambda}$ sont liés par la relation

$$\underset{1}{\lambda}\underset{2}{\lambda}\underset{3}{\lambda} \to \pm 1. \tag{6.2}$$

7. **Définition des représentations fondamentales.** — Les matrices de transformation spinorielle correspondant aux lois de transformation (6.1) et (6.1′) sont

$$S = \pm \underset{2}{\lambda}\begin{pmatrix} & 1 \\ \varepsilon 1 & \end{pmatrix}, \qquad S = \pm \underset{3}{\lambda}\begin{pmatrix} & 1 \\ -\varepsilon 1 & \end{pmatrix}. \tag{7.1}$$

La matrice de transformation spinorielle pour le retournement de l'espace, du temps ou de l'Univers est proportionnelle à γ^4, $\gamma^1\gamma^2\gamma^3$ ou $\gamma^1\gamma^2\gamma^3\gamma^4$. Celles des trois matrices γ^4, $i\gamma^1\gamma^2\gamma^3$ et $\gamma^1\gamma^2\gamma^3\gamma^4$ qui ne sont pas égales à J, sont donc égales, compte tenu de (2.5), à

$$K = \begin{pmatrix} & 1 \\ 1 & \end{pmatrix}, \qquad L = \begin{pmatrix} & i1 \\ -i1 & \end{pmatrix}, \tag{7.2}$$

au signe près. Les trois matrices J, K, L peuvent s'écrire, en utilisant la multiplication de Kronecker [5],

$$J = \sigma^1 \times \mathbf{1}, \quad K = \sigma^2 \times \mathbf{1}, \quad L = \sigma^3 \times \mathbf{1}, \tag{7.3}$$

σ^α étant les trois matrices de Pauli

$$\sigma^1 = \begin{pmatrix} 1 & \\ & -1 \end{pmatrix}, \quad \sigma^2 = \begin{pmatrix} & 1 \\ 1 & \end{pmatrix}, \quad \sigma^3 = \begin{pmatrix} & i \\ -i & \end{pmatrix}. \tag{7.4}$$

Ainsi, la condition pour que les semi-spineurs obéissent, pour les trois retournements fondamentaux, aux lois de transformations (5.2), (6.1) et (6.1′) s'écrit (en fixant arbitrairement les deux premiers signes)

$$\left.\begin{array}{ll} (a) & \gamma^4 = \sigma^\nu \times \mathbf{1}, \\ (b) & i\gamma^1\gamma^2\gamma^3 = \sigma^\mu \times \mathbf{1}, \\ (c) & \gamma^1\gamma^2\gamma^3\gamma^4 = \pm\sigma^\omega \times \mathbf{1}, \\ & (\nu \neq \mu \neq \omega) \end{array}\right\} \tag{7.5}$$

deux quelconques de ces équations entraînant la troisième.

Il reste à déterminer les trois matrices γ^α.

Comme les quatre matrices σ^α, $\sigma^4 = \mathbf{1}$ sont linéairement indépendantes, toute matrice d'ordre quatre peut s'écrire $a^k \times \sigma^k$ [6], a^k étant quatre matrices d'ordre deux. Quelles que soient les

[4] Groupe de quatre éléments contenant, en dehors de la transformation identique, ces trois retournements.

[5] a et b étant deux matrices du second ordre

$$a \times b = \begin{pmatrix} a_1^1\, b & a_2^1\, b \\ a_1^2\, b & a_2^2\, b \end{pmatrix}.$$

Rappelons que $(a \times b)(c \times d) = ac \times bd$.

[6] Avec la condition de sommation habituelle.

matrices γ^α, on peut donc les écrire

$$\gamma^\alpha = \overset{\alpha}{a^k} \times \sigma^k. \tag{7.6}$$

Les trois matrices γ^α anticommutent avec γ^4 et $\gamma^1\gamma^2\gamma^3\gamma^4$:

$$[\gamma^\alpha, \gamma^4]_+ = [\gamma^\alpha, \gamma^1 \gamma^2 \gamma^3 \gamma^4]_+ = 0. \tag{7.7}$$

Compte tenu de (7.5*a*), (7,5*c*) et (7.6),

$$[\gamma^\alpha, \gamma^4]_+ = [\overset{\alpha}{a^k}, \sigma^\nu]_+ \times \sigma^k, \tag{7.8}$$

$$[\gamma^\alpha, \gamma^1 \gamma^2 \gamma^3 \gamma^4]_+ = \pm [\overset{\alpha}{a^k}, \sigma^\omega]_+ \times \sigma^k. \tag{7.9}$$

Pour qu'une matrice $a^k \times \sigma^k$ soit nulle, il faut que les quatre matrices a^k soient nulles. Donc d'après (7.7),

$$[\overset{\alpha}{a^k}, \sigma^\nu]_+ = [\overset{\alpha}{a^k}, \sigma^\omega]_+ = 0. \tag{7.10}$$

Puisque les matrices $\overset{\alpha}{a^k}$ anticommutent avec σ^ν et σ^ω, elles sont proportionnelles à σ^μ :

$$\overset{\alpha}{a^k} = \overset{\alpha}{\underset{0}{a^k}} \sigma^\mu \tag{7.11}$$

$\overset{\alpha}{\underset{0}{a^k}}$ étant des nombres ordinaires. L'équation (7.6) s'écrit donc

$$\gamma^\alpha = \overset{\alpha}{\underset{0}{a^k}} \sigma^\mu \times \sigma^k = \sigma^\mu \times \overset{\alpha}{\underset{0}{a^k}} \sigma^k \tag{7.12}$$

ou

$$\gamma^\alpha = \sigma^\mu \times \tau^\alpha, \tag{7.13}$$

τ^α étant trois matrices quelconques.

Les trois matrices (7.13) forment avec γ^4 un jeu de matrices de Dirac, si elles satisfont à la condition (2.4) aussi pour $k, m \neq 4$, c'est-à-dire, comme d'après (7.13)

$$\gamma^\alpha \gamma^\beta = 1 \times \tau^\alpha \tau^\beta.$$

si les τ^α satisfont à la condition

$$(1/2)\,(\tau^\alpha \tau^\beta + \tau^\beta \tau^\alpha) = \delta^{\alpha\beta}\, 1. \tag{7.14}$$

Les équations (7.13), (7.5*a*) et (7.14) déterminent 6 classes de représentations spinorielles. Chaque classe est caractérisée par la valeur des indices μ et ν. D'après (7.5), les matrices $\underset{E}{S}$, $\underset{T}{S}$ et $\underset{U}{S}$ sont identiques pour toutes les représentations d'une même classe. C'est pourquoi nous ne garderons qu'une représentation par classe. On extrait une représentation de chaque classe, en choisissant un jeu de matrices τ^α déterminé. Adoptons pour matrices τ^α les matrices les plus simples satisfaisant à la condition (7.14), c'est-à-dire les matrices de Pauli.

Les matrices de Dirac(7,13) et (7.5*a*), s'écrivent alors :

$$\boxed{\gamma^\alpha = \sigma^\mu \times \sigma^\alpha, \quad \gamma^4 = \sigma^\nu \times 1} \quad \mu \neq \nu. \tag{7.15}$$

Ou, explicitement,

$$\left.\begin{array}{ll}
(a) & \mu = 1, \quad \nu = 2 : \\
& \gamma^\alpha = \begin{pmatrix} \sigma^\alpha & \\ & -\sigma^\alpha \end{pmatrix}, \quad \gamma^4 = \begin{pmatrix} & 1 \\ 1 & \end{pmatrix}, \\
(b) & \mu = 1, \quad \nu = 3 : \\
& \gamma^\alpha = \begin{pmatrix} \sigma^\alpha & \\ & -\sigma^\alpha \end{pmatrix}, \quad \gamma^4 = \begin{pmatrix} & i1 \\ -i1 & \end{pmatrix}, \\
(c) & \mu = 2, \quad \nu = 3 : \\
& \gamma^\alpha = \begin{pmatrix} & \sigma^\alpha \\ \sigma^\alpha & \end{pmatrix}, \quad \gamma^4 = \begin{pmatrix} & i1 \\ -i1 & \end{pmatrix}, \\
(d) & \mu = 2, \quad \nu = 1 : \\
& \gamma^\alpha = \begin{pmatrix} & \sigma^\alpha \\ \sigma^\alpha & \end{pmatrix}, \quad \gamma^4 = \begin{pmatrix} 1 & \\ & -1 \end{pmatrix}, \\
(e) & \mu = 3, \quad \nu = 1 : \\
& \gamma^\alpha = \begin{pmatrix} & i\sigma^\alpha \\ -i\sigma^\alpha & \end{pmatrix}, \quad \gamma^4 = \begin{pmatrix} 1 & \\ & -1 \end{pmatrix}, \\
(f) & \mu = 3, \quad \nu = 2 : \\
& \gamma^\alpha = \begin{pmatrix} & i\sigma^\alpha \\ -i\sigma^\alpha & \end{pmatrix}, \quad \gamma^4 = \begin{pmatrix} & 1 \\ 1 & \end{pmatrix}.
\end{array}\right\} \tag{7.16}$$

Nous appellerons « fondamentales » les six représentations spinorielles correspondantes. Le type d'une représentation fondamentale dépend de la nature de l'indice égal à 1 :

si $\mu = 1$, la représentation est une *T*-représentation,

si $\nu = 1$, la représentation est une *E*-représentation,

si $\omega = 1$ ($\omega \neq \mu, \nu$) la représentation est une *U*-représentation.

Il y a donc deux représentations fondamentales de chaque type.

Remarque. — Les deux représentations classiques [1] et [2] sont les représentations fondamentales $\mu = 3$, $\nu = 1$ et $\mu = 3$, $\nu = 2$.

8. **Relation entre les six jeux de matrices de Dirac fondamentales.**

— γ^k étant un jeu de matrices de Dirac quelconque, considérons les 16 matrices linéairement indépendantes

$$I, \gamma^1, \ldots, i\gamma^2\gamma^3, \ldots, i\gamma^2\gamma^3\gamma^4, \ldots, \gamma^1\gamma^2\gamma^3\gamma^4.$$

De cet ensemble, on peut évidemment extraire des jeux de matrices de Dirac autres que γ^k. Six d'entre eux seulement sont symétriques par rapport aux indices d'espace :

$$\left.\begin{array}{l}
\left\{\begin{array}{ll} \gamma^\alpha, & \gamma^4 ; \\ \gamma^\alpha, & \gamma^1\gamma^2\gamma^3\gamma^4 ; \end{array}\right. \\
\left\{\begin{array}{ll} i\gamma^\alpha\gamma^4, & i\gamma^1\gamma^2\gamma^3 ; \\ i\gamma^\alpha\gamma^4, & \gamma^4 ; \end{array}\right. \\
\left\{\begin{array}{ll} i\gamma^\beta\gamma^\gamma\gamma^4, & \gamma^1\gamma^2\gamma^3\gamma^4 ; \\ i\gamma^\beta\gamma^\gamma\gamma^4, & i\gamma^1\gamma^2\gamma^3. \end{array}\right.
\end{array}\right\} \tag{8.1}$$

Si γ^k correspond à une représentation fondamentale, ces six jeux s'écrivent :

$$\left.\begin{array}{l} \left\{\begin{array}{llll} \sigma^\mu & \times \sigma^\alpha, & \sigma^\nu & \times \mathbf{1}\,; \\ \sigma^\mu & \times \sigma^\alpha, & \mp \sigma^\omega & \times \mathbf{1}\,; \end{array}\right. \\ \left\{\begin{array}{llll} \pm \sigma^\omega & \times \sigma^\alpha, & \sigma^\mu & \times \mathbf{1}\,; \\ \pm \sigma^\omega & \times \sigma^\alpha, & \sigma^\nu & \times \mathbf{1}\,; \end{array}\right. \\ \left\{\begin{array}{llll} \sigma^\nu & \times \sigma^\alpha, & \mp \sigma^\omega & \times \mathbf{1}\,; \\ \sigma^\nu & \times \sigma^\alpha, & \sigma^\mu & \times \mathbf{1}. \end{array}\right. \end{array}\right\} \tag{8.2}$$

(Le signe supérieur est valable, si $\mu\nu$ sont égaux aux indices d'une composante principale : 23, 31 ou 12.) A des signes près, les six jeux de matrices de Dirac (8.2) correspondent aux six représentations fondamentales.

9. Représentation fondamentale du sous-groupe des rotations tri-dimensionnelles. — Une rotation spatiale quelconque peut être réalisée par une suite de rotations dans des plans orthogonaux. On peut considérer ces plans comme plans de coordonnées $x^\alpha x^\beta$. D'après (4.1), la matrice de transformation spinorielle pour une rotation dans le plan $x^\alpha x^\beta$ ne dépend des matrices de Dirac que par l'intermédiaire des produits $\gamma^\alpha \gamma^\beta$. En représentation fondamentale,

$$\gamma^\alpha \gamma^\beta = \mathbf{1} \times \sigma^\alpha \sigma^\beta \tag{9.1}$$

et les produits $\gamma^\alpha\gamma^\beta$ sont indépendants de la valeur des indices μ et ν. Les six représentations fondamentales du sous-groupe des rotations spatiales sont donc identiques.

Les représentations fondamentales sont des représentations normales particulières. Comme telles, elles sont réduites pour le sous-groupe des rotations spatiales : pour les transformations de ce sous-groupe les semi-spineurs φ et ψ se transforment séparément, fournissant ainsi deux représentations d'ordre deux du sous-groupe des rotations spatiales. Montrons que ces deux représentations sont identiques.

En représentation fondamentale, pour la rotation de l'angle θ de x^α vers x^β, la matrice de transformation spinorielle s'écrit, d'après (4.1) et (9.1),

$$\underset{\alpha\beta}{S}(\theta) = \mathbf{1} \times \left(\cos\frac{\theta}{2}\mathbf{1} - \sin\frac{\theta}{2}\sigma^\alpha\sigma^\beta\right) \tag{9.2}$$

ou, α, β, γ formant une permutation paire,

$$\underset{\alpha\beta}{S}(\theta) = \mathbf{1} \times \left(\cos\frac{\theta}{2}\mathbf{1} + i\sin\frac{\theta}{2}\sigma^\gamma\right). \tag{9.3}$$

Or, s' et s'' désignant des matrices d'ordre deux quelconques,

$$(\mathbf{1} \times s')(\mathbf{1} \times s'') = \mathbf{1} \times s's''.$$

En représentation fondamentale, la matrice de transformation spinorielle est donc bien de la forme

$$\underset{(3)}{S} = \mathbf{1} \times s = \begin{pmatrix} s & \\ & s \end{pmatrix} \tag{9.4}$$

pour toute rotation spatiale.

Les trois matrices

$$\cos\frac{\theta}{2}\mathbf{1} + i\sin\frac{\theta}{2}\sigma^\gamma$$

sont unitaires. La représentation semi-spinorielle (s) du groupe des rotations spatiales est donc unitaire et les formes hermitiennes $\overset{+}{\varphi}\varphi$, $\overset{+}{\psi}\psi$ et $\overset{+}{\varphi}\psi$ sont des invariants du groupe des rotations spatiales [7]. Pour le retournement caractéristique, $\overset{+}{\varphi}\varphi$ et $\overset{+}{\psi}\psi$ se transforment en eux-mêmes, $\overset{+}{\varphi}\psi$ change de signe.

10. *U*-représentations fondamentales du sous-groupe des rotations quadri-dimensionnelles. — Une rotation quadri-dimensionnelle quelconque peut être réalisée, elle aussi, par une suite de rotations dans des plans orthogonaux. Comme précédemment, on peut considérer ces plans comme plans de coordonnées. Nous connaissons déjà l'expression de la matrice de transformation spinorielle, en représentation fondamentale quelconque, pour une rotation dans un plan de coordonnées perpendiculaire à l'axe du temps. Il ne reste à calculer que la matrice de transformation spinorielle pour une rotation dans un plan de coordonnées passant par l'axe du temps.

En représentation fondamentale ($\mu\nu$), pour la rotation de l'angle θ (imaginaire) de x^γ vers x^4, la matrice de transformation spinorielle s'écrit, d'après (4.1),

$$\underset{\gamma 4}{S}(\theta) = \cos\frac{\theta}{2} I - \sin\frac{\theta}{2}\sigma^\mu\sigma^\nu \times \sigma^\gamma \tag{10.1}$$

ou

$$\underset{\gamma 4}{S}(\theta) = \cos\frac{\theta}{2} I + i\varepsilon_{\mu\nu}\sin\frac{\theta}{2}\sigma^\omega \times \sigma^\gamma \quad (\varepsilon_{\mu\nu} = \pm 1) \tag{10.2}$$

avec

$$\varepsilon_{\mu\nu} = -\varepsilon_{\nu\mu} \tag{10.3}$$

($\varepsilon_{\mu\nu} = +1$ si $\mu\nu\omega$ forment une permutation paire, c'est-à-dire si $\mu\nu$ sont égaux aux indices d'une composante principale). Ainsi, $\underset{\gamma 4}{S}(\theta)$ en représentation fondamentale ($\mu\nu$) est égale à $\underset{\gamma 4}{S}(-\theta)$ en représentation fondamentale ($\nu\mu$). Si l'une des deux représentations fondamentales ($\mu\nu$) et ($\nu\mu$) est une

(7) Les matrices (7.15) sont hermitiennes. Rappelons que, d'une manière générale, si les matrices γ^k sont hermitiennes, les matrices $\underset{(3)}{S}$, $\underset{E}{S}$, $\underset{T}{S}$ et $\underset{U}{S}$ sont unitaires.

E-représentation, l'autre est une T-représentation ; mais si l'une est une U-représentation, l'autre est également une U-représentation.

Si la représentation fondamentale est de type (U), $\omega = 1$ et l'équation (10.2) s'écrit

$$\underset{\gamma^4}{S}(\theta) = \begin{pmatrix} \cos\frac{\theta}{2}\,1 + i\varepsilon_{\mu\nu}\sin\frac{\theta}{2}\,\sigma^\gamma & \\ & \cos\frac{\theta}{2}\,1 - i\,\varepsilon_{\mu\nu}\sin\frac{\theta}{2}\,\sigma^\gamma \end{pmatrix}. \quad (10.4)$$

Cette équation et l'équation (9.3) donnant l'expression des matrices $\underset{\alpha\beta}{S}$ en représentation fondamentale quelconque, peuvent être réunies en une équation unique :

$$\underset{km}{S} = \begin{pmatrix} \underset{km}{s} & \\ & \underset{m}{s^\eta} \end{pmatrix} \quad \text{avec} \quad \eta = \frac{\overset{*}{\theta}}{\theta} = \pm 1. \quad (10.5)$$

Les matrices $\underset{\alpha\beta}{s}(\theta)$ sont unitaires, θ étant réel ; les matrices $\underset{\gamma 4}{s}(\theta)$ sont hermitiennes, θ étant imaginaire. Tous les $\underset{km}{s}$ satisfont donc à la relation

$$\overset{+}{\underset{km}{s}} = \underset{km}{s^{-\eta}} \quad (10.6)$$

et l'équation (10.5) peut s'écrire sans utiliser η :

$$\underset{km}{S} = \begin{pmatrix} \underset{km}{s} & \\ & \overset{+}{\underset{km}{s^{-1}}} \end{pmatrix}. \quad (10.7)$$

Or, s' et s'' désignant des matrices d'ordre deux quelconques,

$$\overset{+}{s'^{-1}}\,\overset{+}{s''^{-1}} = [(s'\,s'')^+]^{-1}.$$

En U-représentation fondamentale, la matrice de transformation spinorielle est donc de la forme

$$\underset{(4)}{S} = \begin{pmatrix} s & \\ & \overset{+}{s^{-1}} \end{pmatrix} \quad (10.8)$$

pour toute rotation quadri-dimensionnelle et la forme hermitienne $\overset{+}{\varphi}\,\psi$ est un invariant du groupe de Lorentz orthochrone propre. Pour le retournement de l'Univers, $\overset{+}{\varphi}\,\psi$ change de signe.

11. Représentations fondamentales du groupe des retournements de l'espace, du temps et de l'Univers et choix de représentations fondamentales particulières. — Les lois de transformation des spineurs pour les trois retournements fondamentaux — équations (5.2), (6.1) et (6.1′) — contiennent des paramètres $\underset{\alpha}{\lambda}$. La valeur de ces paramètres (1 ou i) dépend à la fois de la nature de la représentation fondamentale (c'est-à-dire de la valeur des indices μ et ν) et de la flectovariance du spineur (c'est-à-dire de la valeur des coefficients $\underset{E}{\lambda}$ et $\underset{T}{\lambda}$).

Il résulte de la relation (6.2) que le nombre des paramètres $\underset{\alpha}{\lambda}$ égaux à 1 est impair. Quatre cas seulement peuvent donc se présenter :

$$\left.\begin{array}{llll} (a) & \lambda_1 = 1, & \lambda_2 = 1, & \lambda_3 = 1\,; \\ (b) & \lambda_1 = 1, & \lambda_2 = i, & \lambda_3 = i, \\ (c) & \lambda_1 = i, & \lambda_2 = 1, & \lambda_3 = i, \\ (d) & \lambda_1 = i, & \lambda_2 = i, & \lambda_3 = 1. \end{array}\right\} \quad (11.1)$$

Les lois de transformation correspondantes sont :

$$\left.\begin{array}{ll}
(A) & \boxed{\begin{array}{ll} \varphi \to \pm\,\varphi, & \psi \to \mp\,\psi \\ \varphi \to \pm\,\psi, & \left\{\begin{array}{l}\psi \to \pm\,\varphi \\ \psi \to \mp\,\varphi\end{array}\right. \end{array}} \\
(B) & \left\{\begin{array}{ll} \varphi \to \pm\,\varphi, & \psi \to \mp\,\psi \\ \varphi \to \pm\,i\psi, & \left\{\begin{array}{l}\psi \to \pm\,i\varphi \\ \psi \to \mp\,i\varphi\end{array}\right. \end{array}\right. \\
(C)\ ({}^8) & \left\{\begin{array}{ll} \varphi \to \pm\,i\varphi, & \psi \to \mp\,i\psi \\ \varphi \to \pm\,i\psi, & \psi \to \mp\,i\varphi \\ \varphi \to \pm\,\psi, & \psi \to \pm\,\varphi \end{array}\right. \\
(D)\ ({}^8) & \left\{\begin{array}{ll} \varphi \to \pm\,i\varphi, & \psi \to \mp\,i\psi \\ \varphi \to \pm\,i\psi, & \psi \to \pm\,i\varphi \\ \varphi \to \pm\,\psi, & \psi \to \mp\,\varphi \end{array}\right.
\end{array}\right\} \quad (11.2)$$

Chacun des quatre systèmes (A), (B), (C), (D) résume six ensembles de lois de transformation, puisque la nature du retournement fondamental pour lequel est valable chacune des trois lois de transformation n'est pas spécifiée.

Il nous reste à déterminer dans quels cas les lois de transformation sont de la forme (A), (B), (C), ou (D).

D'après (2.1), (2.2), (2.3) et (7.5), on a en représentation fondamentale :

$$\underset{E}{S} = \pm\,\underset{E}{\lambda}\,\sigma^\nu \times 1, \quad (11.3)$$

$$\underset{T}{S} = \pm\,i\,\underset{T}{\lambda}\,\sigma^\mu \times 1, \quad (11.4)$$

$$\underset{U}{S} = \pm\,\underset{E}{\lambda}\,\underset{T}{\lambda}\,\sigma^\omega \times 1. \quad (11.5)$$

(8) (C) correspond à (c) et (D) à (d) si $\varepsilon = 1$. Si $\varepsilon = -1$, c'est l'inverse.

Explicitons les matrices $\underset{E}{S}$, $\underset{T}{S}$, $\underset{U}{S}$ pour chaque type spinoriel :

	$\underset{T}{S}$	$\underset{E}{S}$	$\underset{U}{S}$	
$\overset{1}{\underset{1}{\Psi}}$	$\pm i\sigma^{\mu} \times 1$	$\pm \sigma^{\nu} \times 1$	$\pm \sigma^{\omega} \times 1$	
$\overset{i}{\underset{i}{\Psi}}$	$\pm \sigma^{\mu} \times 1$	$\pm i\sigma^{\nu} \times 1$	$\pm \sigma^{\omega} \times 1$	(11.6)
$\overset{i}{\underset{1}{\Psi}}$	$\pm \sigma^{\mu} \times 1$	$\pm \sigma^{\nu} \times 1$	$\pm i\sigma^{\omega} \times 1$	
$\overset{1}{\underset{i}{\Psi}}$	$\pm i\sigma^{\mu} \times 1$	$\pm i\sigma^{\nu} \times 1$	$\pm i\sigma^{\omega} \times 1$	

Deux cas sont donc à distinguer.

I. Spineurs $\overset{1}{\underset{i}{\Psi}}$ (9).

L'ensemble des trois matrices $\underset{E}{S}$, $\underset{T}{S}$, $\underset{U}{S}$ se compose des matrices

$$\pm i\sigma^1, \quad \pm i\sigma^2, \quad \pm i\sigma^3.$$

Les lois de transformation sont donc de la forme (D).

II. Spineurs $\overset{1}{\underset{1}{\Psi}}$, $\overset{i}{\underset{i}{\Psi}}$, $\overset{i}{\underset{1}{\Psi}}$.

Désignons par Π l'un des trois indices μ, ν, ω avec la convention suivante :

$$\Pi = \mu \quad \text{pour les spineurs} \quad \overset{1}{\underset{1}{\Psi}},$$

$$\Pi = \nu \quad \text{pour les spineurs} \quad \overset{i}{\underset{i}{\Psi}},$$

$$\Pi = \omega \quad \text{pour les spineurs} \quad \overset{i}{\underset{1}{\Psi}}.$$

1) $\Pi = 1$.

L'ensemble des trois matrices $\underset{E}{S}$, $\underset{T}{S}$, $\underset{U}{S}$ se compose des matrices

$$\pm i\sigma^1, \quad \pm \sigma^2, \quad \pm \sigma^3.$$

Les lois de transformation sont donc de la forme (C).

2) $\Pi = 2$.

L'ensemble des trois matrices $\underset{E}{S}$, $\underset{T}{S}$, $\underset{U}{S}$ se compose des matrices

$$\pm \sigma^1, \quad \pm i\sigma^2, \quad \pm \sigma^3.$$

Les lois de transformation sont donc de la forme (B).

3) $\Pi = 3$.

L'ensemble des trois matrices $\underset{E}{S}$, $\underset{T}{S}$, $\underset{U}{S}$ se compose des matrices

$$\pm \sigma^1, \quad \pm \sigma^2, \quad \pm i\sigma^3.$$

Les lois de transformation sont donc de la forme (A).

A chaque valeur de l'un des trois indices, μ, ν ou ω correspondent deux valeurs du couple ($\mu\nu$), c'est-à-dire deux représentations fondamentales. A chaque valeur de Π correspondent donc six cas.

Réunissons l'ensemble des résultats précédents en indiquant explicitement le domaine de validité des lois de transformation (A), (B), (C) ou (D).

($\mu\nu$)	T-représentations (12)	(13)	E-représentations (21)	(31)	U-représentations (23)	(32)
$\overset{1}{\underset{1}{\Psi}}$	C	C	B	**A**	B	**A**
$\overset{i}{\underset{i}{\Psi}}$	B	**A**	C	C	**A**	B
$\overset{i}{\underset{1}{\Psi}}$	**A**	B	**A**	B	C	C
$\overset{1}{\underset{i}{\Psi}}$	D	D	D	D	D	D

On a évidemment intérêt à utiliser une représentation où sont valables les lois de transformation (A). D'après ce qui précède, ceci n'est pas possible pour les spineurs $\overset{1}{\underset{i}{\Psi}}$, ainsi que pour les spineurs $\overset{1}{\underset{1}{\Psi}}$ en T-représentation, pour les spineurs $\overset{i}{\underset{i}{\Psi}}$ en E-représentation et pour les spineurs $\overset{i}{\underset{1}{\Psi}}$ en U-représentation. Par contre, les lois de transformation sont bien de la forme (A) pour les spineurs $\overset{1}{\underset{1}{\Psi}}$ en E-représentation et en U-représentation, pour les spineurs $\overset{i}{\underset{i}{\Psi}}$ en U-représentation et en T-représentation et pour les spineurs $\overset{i}{\underset{1}{\Psi}}$ en T représentation et en E-représentation, à condition que ces représenations soient convenablement choisies.

Les représentations de même type, conduisant aux lois de transformation (A) dans le cas de spineurs de flectovariances différentes, sont toujours distinctes. On a donc intérêt à utiliser toutes les représentations fondamentales et non seulement une de chaque type.

Manuscrit reçu le 14 janvier 1958.

(9) Sur le rôle particulier des spineurs $\overset{1}{\underset{i}{\Psi}}$, cf. (4).

BIBLIOGRAPHIE

[1] Broglie (L. de), Théorie générale des particules à spin, Paris, Gauthier-Villars, 1954, pp. 65 et 67.
[2] Pauli (W.), Die Allgemeinen Prinzipien der Wellenmechanik. Michigan, Edwards, 1947, p. 225.
[3] Winogradzki (J.), *J. Physique Rad.*, 1957, **18**, 387.
[4] Racah (G.), *Nuovo Cimento*, 1937, **14**, 322.
[5] Winogradzki (J.), *C. R. Acad. Sc.*, 1957, **245**, 1896.
[6] Winogradzki (J.), *C. R. Acad. Sc.*, 1957, **245**, 2206.
[7] Winogradzki (J.), *C. R. Acad. Sc.*, 1958, **246**, 397.

FORCE ÉLECTROMOTRICE EN CIRCUIT OUVERT D'UNE PHOTOPILE AU SÉLÉNIUM AUX BASSES TEMPÉRATURES

Par G. BLET,

Laboratoire de Photométrie du C. R. S. I. M., Marseille.

Résumé. — L'étude de la force électromotrice à vide, aux basses températures, montre une augmentation rapide de la f. e. m. lorsque T décroît. Cette variation a été trouvée approximativement proportionnelle à celle de la résistance. Ceci vérifie nos hypothèses sur le fonctionnement interne des photopiles. Nous avons pu trouver une relation générale indépendante des dimensions de la cellule. Les irrégularités de la fabrication industrielle permettent néanmoins une assez bonne vérification quantitative.

Abstract. — The electromotive force in open circuit at low temperatures increases rapidly as the temperature decreases. This variation is approximately proportional to that of the resistance.
Our assumptions concerning the internal mechanism of photocells are thus checked and a general expression independent of the photocell size is given. Notwithstanding irregular manufacture making, a good enough quantitative check could be nevertheless obtained.

I. **Introduction.** — Nous avons déjà étudié en détail l'influence du refroidissement sur le courant de pseudo-court-circuit débité par une photopile au sélénium, en fonction de la longueur d'onde de la lumière incidente. Ce courant étant à peu près proportionnel à l'éclairement, l'étude s'en trouvait simplifiée. Cependant, nous avions examiné par ailleurs la variation de la force électromotrice en circuit ouvert v, en fonction de l'éclairement. Les diverses formules préconisées dans la littérature pour représenter l'allure de la courbe correspondante ne sont valables que dans des domaines limités. Aussi, nous sommes-nous efforcé, en appuyant nos calculs sur des bases théoriques valables, de trouver une expression représentant au mieux le phénomène dans toute son étendue, c'est-à-dire depuis les éclairements les plus faibles jusqu'aux éclairements les plus grands.

L'expression trouvée est :

$$\Phi = \frac{Bv}{r(v_0 - v)^4} \tag{1}$$

dans laquelle on représente par :

- Φ, le flux lumineux ;
- v, la f. e. m. en circuit ouvert ;
- v_0, le potentiel limite égal à la hauteur de la barrière de potentiel ;
- r, la résistance de fuite de la couche d'arrêt ;
- B, une constante dépendant de la sensibilité de la photopile et des unités choisies pour les autres grandeurs.

Rappelons que cette expression définit une fonction implicite $v = f(\Phi)$ représentée par la courbe de la figure 1.

Le domaine de linéarité est très restreint et se limite à $v = 1$ millivolt si l'on veut une erreur inférieure à 1 % ; v_0, hauteur de la barrière de potentiel, a été trouvé égal à 580 millivolts pour les cellules au sélénium.

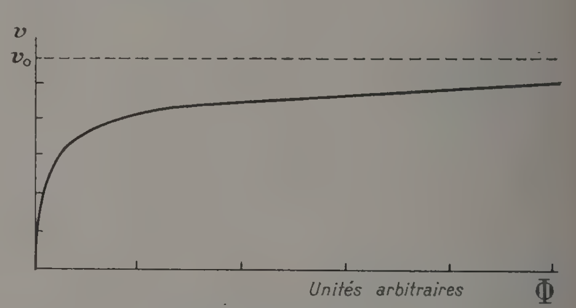


FIG. 1. — Relation entre la f. e. m. à vide et le flux lumineux reçu.

II. **Étude théorique de la f. e. m. en circuit ouvert.** — Il nous a paru intéressant de voir si cette valeur dépendait ou non de la température. Or, s'il est aisé à la température ambiante de réaliser sur une photopile des éclairements croissants jusqu'à des valeurs très élevées, voisines de 100 000 lux, il n'en est plus de même aux basses températures où la photopile est située au fond d'un tube laboratoire. Nous avons tourné cette difficulté en déterminant la position v_0 de l'asymptote à partir de quelques points pris dans le début de la courbe pour des éclairements assez faibles.

La relation (1) peut se mettre sous la forme :

$$v_0 - v = \sqrt[4]{B/r}\ \sqrt[4]{v/\Phi}$$

soit

$$v_0 - v = A\sqrt[4]{v/\Phi}. \tag{2}$$

Cette équation représente l'équation d'une droite

$$y - v = x \sqrt[4]{v/\Phi} \qquad (3)$$

avec deux paramètres v et Φ. A chaque couple de valeurs de v et de Φ correspond une droite. Si l'expression (1) reste valable dans les conditions de nos expériences, toutes les droites (3) doivent concourir au point $y = v_0$, $x = A$ dans un graphique en x et y.

D'une autre manière, dans un graphique en v et $\sqrt[4]{v/\Phi}$, chaque couple de valeurs représente un point, et l'ensemble de ces points, pour une même température évidemment, seront alignés sur une droite qui coupera l'axe des v à la valeur v_0 et qui aura pour pente $1/A$.

Ces deux modes de représentation graphique doivent permettre, bien mieux que la recherche problématique d'une asymptote, de voir : premièrement si notre représentation mathématique reste valable aux basses températures ; deuxièmement comment agit la température sur la hauteur v_0 de la barrière de potentiel et sur la sensibilité proportionnelle à $1/B$.

II. **Étude expérimentale de la f. e. m. en circuit ouvert.** — Étant données les valeurs très élevées que prend la résistance interne aux basses températures, et après quelques essais infructueux avec une lampe électromètre Mazda, nous avons adopté l'électromètre à quadrants de Curie qui nous a donné toute satisfaction. Employé avec un ruban de bronze assez fin (référence 000 de chez Baudouin), il s'est montré assez stable et fidèle pour pouvoir être utilisé à quatre mètres. Connecté en montage hétérostatique, il possède une sensibilité qui varie aisément avec la tension appliquée et qui atteint 16 mètres par volt pour une tension de 220 volts. Toutefois sa période, de l'ordre de 15 à 20 secondes, est parfois gênante car les phénomènes de resensibilisation aux basses températures demanderaient, pour certaines longueurs d'onde, des éclairements très brefs. D'autre part, un nouveau phénomène est venu compliquer les choses, sur lequel nous reviendrons dans un article ultérieur, à savoir : l'apparition spontanée d'une f. e. m. aux bornes de la photopile par refroidissement. En résumé avec des précautions suffisantes, nous avons pu étudier la f. e. m. en circuit ouvert jusque vers 175 à 150 °K. Au delà apparaissent des phénomènes nouveaux que nous avons déjà signalés, et dont nous poursuivons l'étude.

Les résultats de nos expériences sont concluants : notre formule reste valable quelle que soit la température, au moins jusqu'à 150 °K, ce qui justifie le choix de ses bases théoriques. Les deux méthodes graphiques sont utilisables concurremment pour déterminer v_0 et A. La méthode des moindres carrés permet d'en faire le calcul numérique à partir des données expérimentales. Les figures 2 et 3 nous montrent l'application des méthodes graphiques.

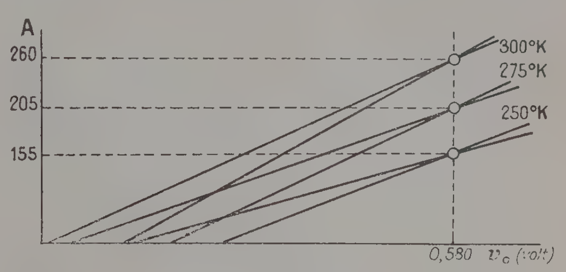


Fig. 2. — Détermination graphique de A et de v_0. Méthode des droites concourantes.

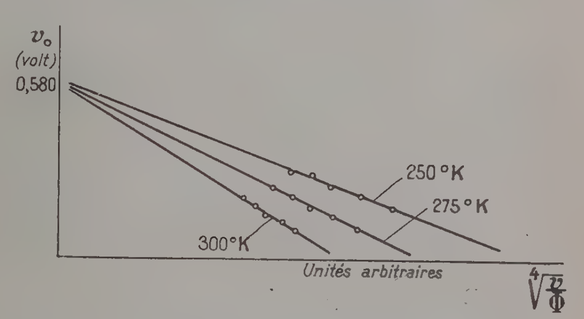


Fig. 3. — Détermination graphique de A et de v_0. Méthode des points alignés.

Le calcul nous donne :

$$\begin{cases} v_0 = 580 \pm 20 \text{ millivolts} \\ A_{300} = 260 \\ A_{275} = 205 \\ A_{250} = 155. \end{cases}$$

Ces résultats sont donnés à titre d'exemple. L'essentiel est le suivant : « Au moins jusqu'à 175 °K, la hauteur de la barrière de potentiel v_0 est indépendante de la température. » Ce résultat étant admis, il a été aisé, au moyen de mesures répétées, de déterminer la variation de A avec la température, et nous avons trouvé les nombres répartis dans le tableau ci-dessous.

TABLEAU I

T °K	300	275	250	225	200	175	150
A	391	282	207	155	123	100	86

— A est mesuré en unités arbitraires dépendant du choix des unités pour v et Φ.

Faisons maintenant intervenir la valeur de la résistance interne : il s'agit en l'occurrence de la résistance en sens inverse puisque, en circuit ouvert, les photoélectrons arrachés au sélénium et atteignant l'électrode supérieure (en plus ou moins grand nombre selon la valeur du potentiel retar-

dateur) se recombinent avec les trous en traversant la résistance de fuite de l'électrode supérieure négative vers le sélénium : donc en sens inverse de leur circulation lorsque la mesure de r se fait avec un courant de même sens que le courant photoélectrique.

Nous avons étudié, il y a quelque temps déjà, la variation de cette résistance inverse (la plus faible) en fonction de v et de T. Pour des tensions de l'ordre de 100 millivolts (d'ailleurs r inverse varie très peu avec v) nous avions trouvé en fonction de T :

TABLEAU II

T °K	300	275	250	225	200	175	150
r MΩ	0,715	2,70	7,15	25	77	500	2 000

Revenons à la formule n° 2 qui nous donne :

$$A = \sqrt[4]{B/r}, \quad \text{soit} \quad B = rA^4.$$

A partir des deux tableau précédents, nous pouvons calculer les valeurs de B, que nous avons groupées dans le tableau III.

TABLEAU III

T °K	300	275	250	225	200	175	150
B	1,67	1,70	1,32	1,44	1,76	5,0	11,0

— B étant en unités arbitraires.

Nous remarquons qu'à part les deux dernières valeurs anormales qui mettent en évidence l'apparition à 175 °K d'un phénomène différent, la valeur de B est assez constante, sans variation systématique, les écarts étant compris dans un intervalle de $\pm$ 14 %. Ceci indiquerait que la sensibilité de la photopile, c'est-à-dire son rendement quantique est indépendant de la température (pour une longueur d'onde donnée) jusqu'à 185 °K environ. C'est ce qu'il est aisé de constater sur le réseau des courbes S_λ en court-circuit (pour $\lambda < 0,60\ \mu$).

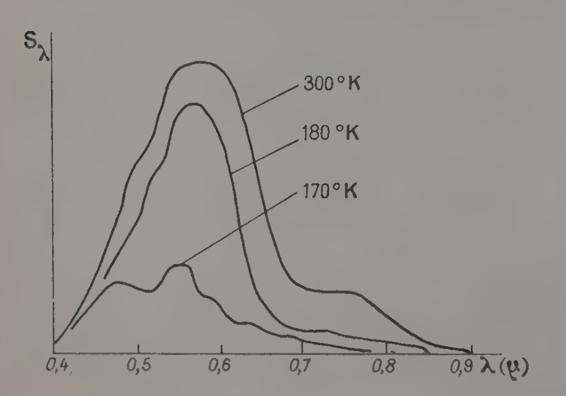


Fig. 4. — Variation de la sensibilité avec la température Mesure du courant de court-circuit.

Au delà de cette valeur, l'augmentation rapide de B indique une diminution rapide du rendement quantique. La dispersion des valeurs de B entre 300 et 200 °K n'est pas significative étant donnée l'imprécision relative de ces diverses mesures. Si nous remarquons d'autre part que la résistance interne d'une photopile varie en raison inverse de sa surface, la relation initiale peut s'écrire :

$$\Phi = \frac{BvS}{r_0(v_0 - v)^4} \quad \text{avec} \ . \ r = r_0/S$$

r_0 étant la résistance spécifique par unité de surface et S la surface de la cellule, d'où :

$$\frac{\Phi}{S} = E = \frac{Bv}{r_0(v_0 - v)^4}$$

relation spécifique ne faisant plus intervenir la surface de la cellule.

Dans le domaine de température précisé, B et v_0 sont des constantes (B dépendant de la longueur d'onde) et r_0 étant une fonction de la température que nous avons déjà étudiée et qui peut se mettre sous la forme :

$$r_0 = \rho \exp \Delta E/kT \quad \text{avec} \quad \Delta E = 0,20 \text{ eV environ.}$$

Nous pouvons maintenant représenter l'évolution de la courbe $v = f(E)$ en fonction de la température. Le réseau des courbes correspondantes est reproduit sur la figure 5.

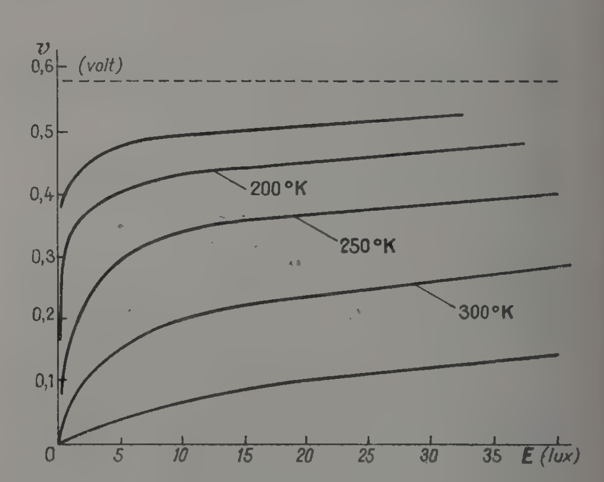


Fig. 5. — Variation de la f. e. m. à vide en fonction de l'éclairement et de la température.

Ces courbes ont des abscisses homothétiques inversement proportionnelles à r_0. Sur ce graphique, nous avons porté sur chaque courbe la valeur de la température.

Tout se passe comme si, aux basses températures, on observait une augmentation de sensibilité. Celle-ci est d'autant plus marquée que la f. e. m. en circuit ouvert est plus faible. A la limite, le gain

en sensibilité est égal au rapport des résistances : nous voyons qu'il peut atteindre 200 vers 175 °K.

IV. **Vérifications expérimentales.** — Nous avons cherché à voir dans quelle mesure la fabrication industrielle des photopiles met à la disposition de l'utilisateur des produits vérifiant les relations théoriques précédentes.

Sur un lot de dix-huit cellules provenant de deux constructeurs (une des fabrications étant beaucoup plus homogène que l'autre), après avoir éliminé quelques échantillons anormalement sensibles et quelques autres anormalement épuisés, il nous est resté dix cellules de surfaces utiles, échelonnées de 0,6 à 30 cm², donc dans un rapport de 1 à 50, et pour lesquelles un éclairement de 6 lux faisait apparaître une f. e. m. à vide de 136 mV environ, les dix valeurs s'échelonnant entre 121 et 147. En admettant pour la résistance spécifique une valeur moyenne de 10^6 Ω cm², on arrive pour la sensibilité en ampère par lumen à la valeur :

$S_\lambda = v_0/B = 7.10^{-4}$, soit 700 microampères par lumen,

qui correspond bien à la valeur moyenne effectivement déterminée à partir de mesures de courant.

V. **Conclusions.** — Les études que nous avons poursuivies concernant le comportement des photopiles au sélénium nous ont amenés à conclure que celui-ci n'obéit à des lois simples que dans le domaine des longueurs d'onde inférieures à 0,6 μ et des températures supérieures à 190 °K. Dans ce domaine, courant de court-circuit i_0 et force électromotrice à vide v sont reliés à l'éclairement et à la température par les relations :

$$i_0 = S_\lambda E S \qquad (4)$$

$$S_\lambda E = \frac{1}{\rho} \exp\left(-\Delta E/kT\right) \frac{v}{(1 - v/v_0)^4} \qquad (5)$$

dans lesquelles :

- S_λ, représente la sensibilité en ampère par lumen, pour la longueur d'onde λ ;
- E, l'éclairement en lux ;
- S, la surface de la photopile en mètres carrés ;
- ρ, la résistivité spécifique de la photopile ;
- ΔE, l'énergie d'activation de la bande d'impureté ;
- v_0, la hauteur de la barrière de potentiel.

Les constantes ont pour valeur moyenne :

- $v_0 = 0{,}580$ volt ;
- $\Delta E = 0{,}20$ électron-volt ;
- $\rho = 0{,}03$ ohm-mètre carré à 300 °K.

Le courant de court-circuit est pratiquement indépendant de la température alors que la force électromotrice à vide en dépend selon les lois que nous avons trouvées.

Dans le domaine des longueurs d'onde supérieures à 0,6 μ interviennent des phénomènes complexes tels les phénomènes de réactivation.

Dans le domaine des températures inférieures à 190 °K apparaissent des forces électromotrices spontanées que nous étudierons prochainement.

Ces deux sortes de phénomènes ne rendent pas possible pour le moment la représentation de l'ensemble des phénomènes avec des lois simples.

Manuscrit reçu le 13 janvier 1958.

BIBLIOGRAPHIE

McGregor-Morris (J. T.) et Billington (R. M.), *J. Inst. electr. Eng.*, 1936, **79**, 435.

Putseiko (E. K.), *Zurnal tech. Fiz.*, 1937, **7**, 10.

Bergmann (L.) et Pelz (R.), *Z. techn. Phys.*, 1937, **18**, 177.

Becker (A.), *Z. Physik*, 1939, **114**, 342.

EXPOSÉ ET MISE AU POINT BIBLIOGRAPHIQUE

ÉTAT ACTUEL DU PROBLÈME DE L'EXCITON

Par M. BALKANSKI,
Laboratoire de Physique de l'École Normale Supérieure, Paris.

Résumé. — Discussion des traitements théoriques du problème de l'exciton avec indication de développements possibles de la théorie dans des cas particuliers. La propagation de l'exciton peut être regardée comme un processus analogue à la diffusion multiple de la lumière dans la résonance optique. Le photon absorbé par un atome, après propagation sous forme d'excitation, peut être réémis et réabsorbé ensuite par un autre atome lointain du réseau. Quand la fréquence de ce mécanisme alternatif d'absorption et d'émission est élevée, et s'il se produit en cohérence de phase, il s'identifie avec la notion de l'exciton.
Revue de quelques résultats expérimentaux concernant la création et la propagation d'excitons dans le solide.

Abstract. — Discussion of theoretical treatment of the exciton problem with indication of possible development of the theory. The exciton propagation can be regarded as analogous to multiple scattering of light in optical resonance. The photon absorbed by an atom, after propagation in the form of an excitation wave, can be re-emitted and re-absorbed by another atom. When the frequency of this absorption and emission is high, and if it is produced in coherence, this mechanism can describe the exciton notion.
Some experimental results concerning the creation and annihilation of excitons in solids are also reviewed.

1. Théorie. — Conversion de la lumière en énergie d'excitation dans le cristal.

1. **Introduction.** — Au point de vue énergétique, un cristal isolant peut être représenté schématiquement par deux bandes. La bande inférieure, dite bande de valence, est formée de niveaux énergétiques tous occupés par des électrons ; la bande supérieure, dite bande de conduction est formée de niveaux inoccupés. Une zone conventionnellement appelée interdite s'étend entre les deux bandes. Par absorption de lumière, un électron qui se trouvait dans l'état fondamental peut être porté à un niveau énergétique excité, c'est-à-dire passer de la bande de valence à la bande de conduction. L'étude du problème à un électron montre que le niveau énergétique excité le plus bas est obtenu lorsque l'électron est élevé au niveau le plus bas de la bande de conduction, et que, corrélativement, un trou apparaît sur le niveau le plus élevé de la bande de valence. Cette présentation conduit à admettre que le plus petit quantum d'énergie qui peut être absorbé, correspond exactement à la largeur de la bande interdite. Il a été cependant observé, dans beaucoup de cas, que l'absorption de lumière donne lieu à une série de niveaux énergétiques inférieurs à la bande de conduction qui exigent une énergie d'excitation inférieure à l'écart entre les deux bandes.

L'apparition de ces niveaux d'excitation intermédiaires est liée au fait que, outre l'action du champ périodique du réseau, l'électron est également soumis à celle du trou qu'il laisse derrière lui après excitation. Il devient nécessaire de considérer un problème à deux particules : l'électron et le trou sont en interaction et se propagent dans le potentiel périodique. Un schéma très simple qui se prête à une méthode de calcul analogue à celle de l'atome d'hydrogène, consiste à admettre que les particules sont chargées négativement et positivement et sont douées de masses effectives données. On peut effectuer une séparation de variables comme dans le cas de l'atome d'hydrogène en utilisant un système de coordonnées lié au centre de gravité. La fonction d'onde de l'ensemble consiste en fonctions à deux électrons dans lesquelles l'électron et le trou évoluent l'un autour de l'autre et se propagent en même temps à travers le cristal, étant donné que la coordonnée correspondant au centre de gravité des particules représente une particule libre. Un tel complexe formé d'un électron et d'un trou est appelé exciton, son énergie est inférieure à celle de l'électron et du trou séparés, considérés dans l'approximation à un électron. Ainsi l'absorption correspondant au niveau le plus élevé de l'exciton exige-t-elle une énergie d'excitation inférieure à la distance entre bandes. La transition entre bandes au sens classique correspondrait ainsi à la limite des séries énergétiques de l'exciton, c'est-à-dire à la dissociation de l'exciton.

La nature de l'excitation optique a fait l'objet de nombreuses études et son interprétation en termes de la théorie des bandes est en pleine évolution. Les premiers travaux datent déjà des débuts de la mécanique quantique. Frenkel [1] en 1931, puis Peierls [2], montrent que l'excitation électronique qui forme la

première étape dans le processus de l'absorption de la lumière n'est pas localisée sur un atome particulier, mais se propage sous forme d'une onde d'excitation. En raison de l'interaction des atomes, l'état d'excitation est décomposé en sous-états dont le nombre n est égal au nombre des atomes. Par superposition de plusieurs ondes d'excitation on peut construire des « paquets d'excitation » qui représentent les passages de l'état excité d'un atome à l'autre.

2. **Les deux méthodes de calcul théorique.** — En employant le modèle simple proposé par Frenkel, basé sur l'application de l'approximation des orbitales atomiques [3], une suite de travaux [4] [6], montrent que dans les cristaux ioniques et moléculaires cette approche donne une solution satisfaisante pour des niveaux d'excitation les plus bas.

La méthode consiste dans la formation de fonctions d'onde d'exciton à partir des orbitales atomiques des atomes dans les sites du réseau cristallin. Si l'on considère les fonctions ψ_n et ψ'_n de l'état normal et de l'état excité de l'électron au point $\mathbf{r}(n)$ on peut supposer se trouver dans un cas où les atomes ne sont pas trop rapprochés, de sorte que les fonctions d'onde se recouvrent si peu que les ψ sont pratiquement les mêmes que les fonctions atomiques. ψ et ψ' sont alors orthogonales entre elles et aux autres fonctions d'onde des électrons des autres atomes. On peut construire une fonction d'onde pour l'état le plus bas du système entier Ψ_0, telle que son énergie moyenne soit :

$$E_0 = \int \Psi_0^* H \Psi_0 \, d\tau \tag{1}$$

où H est l'hamiltonien du système entier. Cette intégrale peut être développée en fonction des valeurs propres des ψ et des intégrales de Coulomb et d'échange entre les atomes. Lorsqu'on considère les fonctions d'onde dans le cas où un atome est excité, le système des fonctions d'onde Ψ_n obtenu en remplaçant ψ_n par ψ'_n n'est pas le meilleur, car les intégrales :

$$E_{mn} = \int \Psi_m^* H \Psi_n \, d\tau \qquad m \neq n \tag{2}$$

ne s'annulent pas. Lorsque $m = n$ l'intégrale peut être développée en fonction des niveaux d'énergie de l'atome normal et de l'atome excité et des intégrales de Coulomb et d'échange entre ces atomes. La diagonalisation de la matrice d'ordre N formée par les E_{mn} équivaut à la recherche des combinaisons linéaires Ψ' des Ψ_n qui sont de la forme :

$$\Psi' = \sum_n a_n \Psi_n \tag{3}$$

où a_n satisfait à l'équation

$$\sum_m a_m E_{mn} = E' a_n. \tag{4}$$

De la symétrie du cristal, il résulte que E_{mn} ne dépend que de la différence entre les entiers m et n ; ceci suggère la réduction des N équations (4) à la même forme, en faisant la substitution :

$$a_m = a_k \, e^{2\pi \mathbf{k}.\mathbf{r}(m)} \tag{5}$$

où $\mathbf{k}$ est un vecteur du réseau réciproque du cristal. L'équation (4) devient alors

$$E'_k = E_{nn} + \sum_l E_{n,n+l} \, e^{2\pi i \mathbf{k}.\mathbf{r}(l)} \tag{6}$$

où $E_{n,n,l} = E_{m+r,m+r+l}$ si l et r sont des entiers arbitraires. La fonction d'onde normalisée associée au nombre d'onde $\mathbf{k}$ peut être introduire en substituant (5) dans (3) et est alors :

$$\Psi_k = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_n e^{2\pi i \mathbf{k}.\mathbf{r}(n)} \Psi_n. \tag{7}$$

Dans l'hypothèse d'un recouvrement faible il est raisonnable de supposer que E_{mn} est nul, sauf pour les atomes les plus proches, auquel cas sa valeur est I et on peut écrire

$$E'_k = E_{nn} + I \sum_\tau e^{2\pi i \mathbf{k}.\tau}. \tag{8}$$

Cette équation montre que les niveaux excités forment une bande dont la largeur est de l'ordre de grandeur de I. Les équations (6) et (7) ne sont valables que pour I très petit par rapport à l'énergie de résonance d'un atome isolé $\varepsilon = E_{nn} - E_0$ sinon, il faut considérer un plus grand nombre d'états atomiques en diagonalisant la matrice de l'hamiltonien. En construisant des paquets d'onde on montre facilement que l'excitation se propage avec la vitesse de groupe :

$$v = (1/h) \, \mathrm{grad}_k E_k \tag{9}$$

dans l'état énergique E_k. On montre en outre que l'onde d'excitation ne transporte aucune courant. En effet le courant correspondant à une fonction d'onde donnée Ψ_k est la valeur moyenne de l'intégrale :

$$I_k = \frac{Ne\hbar}{2mi} \int (\Psi_k \, \mathrm{grad}_1 \Psi_k^* - \Psi_k^* \, \mathrm{grad}_1 \Psi_k) \, d\tau' \tag{10}$$

qui peut être réduit à :

$$\frac{e\hbar}{2mi} \sum_{mn} e^{2\pi i \mathbf{k}.[\mathbf{r}(m)-\mathbf{r}(n)]} - e^{2\pi i \mathbf{k}.[\mathbf{r}(n)-\mathbf{r}(m)]} \int \Psi_m \, \mathrm{grad}_1 \Psi_n \, d\tau' \tag{11}$$

Si l'on développe Ψ_m et Ψ_n en substituant la forme déterminante on trouve que :

$$\int \Psi_m \, \mathrm{grad}_1 \Psi_n \, d\tau'$$

s'annule pour $m \neq n$. Par conséquent (10) est nulle et l'onde d'excitation ne transporte pas de courant. Il est donc possible de considérer l'onde d'excitation comme une particule neutre créée en excitant le cristal optiquement et qui se déplace dans le réseau.

La propagation de l'onde d'excitation peut être traitée d'une façon plus générale si l'on considère le fait que la lumière absorbée peut être émise après un certain temps à l'intérieur du cristal et réabsorbée ensuite. Ce processus ayant la possibilité de se produire un grand nombre de fois en cohérence de phase avant que la détection de l'énergie diffusée soit effectuée peut être considéré comme un moyen de transport d'énergie identique à l'exciton.

D'après une suggestion de P. Aigrain, en tenant compte de ce double aspect du phénomène, la propa-

gation de l'exciton peut être regardée comme un processus analogue à la diffusion multiple de la lumière dans la résonance otpique. Il convient dans ce cas de distinguer entre la diffusion multiple cohérente et la diffusion incohérente.

Lorsque le photon incident venant de la source est absorbé par un atome produisant une paire électron-trou liés, d'après la conception de Frenkel, cette excitation se propage comme un paquet d'ondes avec une vitesse de groupe v dans l'état énergétique E_k éq. (9). Le photon absorbé par l'atome I peut être réémis en moyenne après un certain temps τ, et réabsorbé ensuite par un autre atome II du réseau. Il peut être encore réémis et réabsorbé jusqu'à ce qu'il soit détecté par l'observateur soit en émission, soit sous forme de courant car il peut donner lieu à un électron libre en coopérant avec un deuxième photon sur un centre d'impureté par un mécanisme que nous avons décrit antérieurement [21].

L'état de l'atome I après l'absorption du photon initial est décrit par la fonction d'onde $\Psi^{\text{I}}(t)$. La forme que prend la fonction d'onde $\Psi^{\text{II}}(t)$ tout de suite après la réabsorption du photon par l'atome II peut être envisagée de deux façons différentes [5].

a) Si $\Psi^{\text{II}}(t)$ est un état propre pur de l'atome II, la diffusion est incohérente. On peut considérer dans ce cas que les processus I et II sont distincts et indépendants.

b) Si $\Psi^{\text{II}}(t)$ est de la forme :

$$\Psi^{\text{II}}(t) = \sum_i C_i'(t)\, \Psi_i^{\text{II}}$$

où les C_i' sont déterminés en grandeur et en phase par les C_i du premier atome on dit que la diffusion est cohérente. Dans le cas où les C_i et C_i', pour le premier et le deuxième atome, ont des grandeurs et des phases égales, on peut dire que les deux atomes échangent leur fonction d'onde, dans ce cas les notions de la diffusion multiple cohérente et celle de la propagation de l'exciton se recouvrent complètement.

A partir de l'instant t, l'évolution de la fonction d'onde Ψ^{II} aux instants $t + t'$ ultérieurs, sera identique à ce qu'aurait été l'évolution de la fonction d'onde Ψ^{I} à l'instant $t + t'$ et nous retrouvons le cas de la propagation de l'excitation telle qu'elle a été décrite par Frenkel.

L'onde d'excitation de l'atome initial peut donc se propager aussi bien par simple échange de fonctions d'onde entre proches voisins dans le réseau que par de multiples émissions et réabsorptions internes. C'est seulement lorsque la fréquence de ce processus alternatif est élevée qu'il peut être identifié avec la définition de l'exciton. Si après son absorption initiale, le photon a été émis par le même atome et immédiatement détecté, même à une certaine distance dans le cristal, on aurait à faire à une diffusion interne de la lumière produite par luminescence. Les expériences détaillées sur le CdS par exemple, montrent que le transport d'énergie dans ce cristal ne peut être dû simplement à la diffusion interne de la lumière. De toute évidence il s'agit ici d'un transport d'énergie par un mécanisme complexe.

Dans la plupart des cas concernant l'interaction entre la lumière et l'électron et la propagation de l'énergie dans le solide, c'est un processus alternatif d'absorption et d'émission qui donne une image complète de la propagation de l'exciton.

L'étude théorique de ce processus cohérent sera publiée prochainement.

En élargissant la représentation de Frenkel, Overhauser [6] a récemment discuté de la formation des fonctions d'onde représentant l'électron excité sur l'orbitale atomique de l'atome voisin le plus proche (électron et trou sur deux atomes voisins). En utilisant ces mêmes techniques il est possible d'étendre le procédé en considérant des électrons excités sur des atomes voisins de plus en plus éloignés. Cette méthode est cependant limitée, car si elle est satisfaisante pour représenter les niveaux exciton situés dans la partie inférieure de la zone interdite, c'est-à-dire les plus proches de la bande de valence, elle ne donne par contre qu'une représentation qualitative pour l'ensemble du spectre. Pour les états d'excitons faiblement liés, la nécessité d'introduire des recouvrements étendus entre les orbitales atomiques, c'est-à-dire des états représentant l'électron et le trou séparés par plusieurs distances atomiques, rend cette méthode de calcul peu utilisable.

Une autre méthode de calcul, donnée par Wannier [7], applique l'approximation de la masse effective au problème de l'exciton. L'originalité de sa conception de l'exciton réside dans le fait qu'il considère un électron dans la bande de conduction lié à un trou dans la bande de valence, supposés appartenir à des bandes isotropes et non dégénérées. L'approximation de la masse effective est valable, si le potentiel d'interaction varie peu sur une distance de l'ordre des dimensions de la cellule élémentaire : c'est-à-dire si les dimensions de l'exciton sont grandes par rapport à la constante du réseau.

La méthode est actuellement reprise et développée [8]. Dresselhaus [9] inclut la dégénérescence aux extrémités des bandes à l'intérieur de la zone de Brillouin. Pour des surfaces d'énergie sphériques non dégénérées, l'hamiltonien s'écrit :

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_e}\Delta r_e - \frac{\hbar^2}{2m_t}\Delta r_t - \frac{e^2}{\varepsilon(r_e - r_t)} \qquad (12)$$

où m_e et m_t sont les masses effectives de l'électron et du trou, r_e et r_t leur coordonnée respective et ε la constante diélectrique du cristal ; en effectuant le changement de coordonnées :

$$\mathbf{R} = \frac{1}{2}(\mathbf{r}_e + \mathbf{r}_t) \qquad (13)$$

$$\mathbf{r} = \mathbf{r}_e - \mathbf{r}_t$$

l'équation (12) devient :

$$H = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\Delta_r - \frac{e^2}{\varepsilon r} - \frac{\hbar^2}{2}\left(\frac{1}{m_e} - \frac{1}{m_t}\right)\nabla_{\mathbf{r}}\cdot\nabla_{\mathbf{R}} - \frac{\hbar^2}{2\mu}\Delta_{\mathbf{R}} \qquad (14)$$

où

$$\mu = \frac{m_e\, m_t}{m_e + m_t}$$

est la masse réduite. L'opérateur $\Delta_{\mathbf{R}}$ commute avec H, étant donné que les fonctions « propres » peuvent être prises sous la formes :

$$\Psi = e^{i\mathbf{K}.\mathbf{R}}\, \psi(r) \qquad (15)$$

où **K** est le vecteur d'onde de l'exciton qui satisfait à l'équation :

$$E\,\psi(r) = \left\{ -\frac{\hbar^2}{2\mu}\Delta_r - \frac{e^2}{\varepsilon r} - \frac{\hbar^2}{2}\,i\left(\frac{1}{m_e} - \frac{1}{m_t}\right)\mathbf{K}.\nabla_r + \frac{\hbar^2}{2\mu}K^2 \right\}\psi(r) \quad (16)$$

On peut maintenant trouver la relation de dispersion pour la liaison exciton en traitant le terme $\mathbf{K}.\nabla_r$ comme une perturbation. La partie non perturbée de l'hamiltonien :

$$H^0 = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\Delta_r - \frac{e^2}{\varepsilon r} \quad (17)$$

a pour valeurs propres :

$$E_n^0 = -\frac{\mu\,e^4}{2h^2\,\varepsilon^2}\frac{1}{n^2} \quad (18)$$

les fonctions propres correspondantes Φ_n étant hydrogénoïdes. Conformément à ce modèle, au centre de la zone, l'exciton aurait un spectre hydrogénoïde. Pour de faibles valeurs de **K** un développement limité au terme en K^2 donne :

$$E(\mathbf{K}) = E_n^0 + \frac{\hbar^2}{2(m_e + m_t)}K^2. \quad (19)$$

Cette équation met en évidence, que tous les excitons ont la même masse, indépendamment de l'état hydrogénoïde sur lequel ils sont excités. La fonction d'onde correspondant à l'exciton est :

$$\Psi_{ex} = \sum_{k_l k_h} \Psi_{k_l k_h}^{(k;n)}\,\psi_{k_l}(r_l)\,\psi_{k_h}(r_t) \quad (20)$$

où ψ_{kl} et ψ_{kh} sont des fonctions de Bloch correspondant à la bande de conduction et à la bande de valence.

3. **Structure de la bande d'exciton.** — L'hamiltonien de l'exciton dans une représentation en coordonnées cristallines conventionnelles peut, d'après Dresselhaus, s'écrire :

$$\mathcal{H}' = \mathcal{H}^0 - \frac{1}{2}\,i\,\hbar^2\sum_{\alpha\beta}\varkappa_\alpha\frac{\partial}{\partial r_\beta}\left(\frac{1}{m_e} - \frac{1}{m_t}\right)_{\alpha\beta} + \frac{1}{8}\hbar^2\sum_{\alpha\beta}\varkappa_\alpha\varkappa_\beta\left(\frac{1}{m_e} - \frac{1}{m_t}\right)_{\alpha\beta}. \quad (21)$$

Le spectre de l'exciton pour $x = 0$ est donné par la solution de l'équation de Wannier :

$$H^0\,\varphi_n = E_n^0\,\varphi_n. \quad (22)$$

La relation de dispersion pour la bande d'exciton au voisinage peut être calculée en considérant le deuxième terme de l'équation (21) comme une perturbation. La bande d'exciton aurait un point critique pour $x = 0$.

Une solution exacte de l'équation de Wannier [22] ne peut être obtenue que pour des surfaces d'énergie sphériques. Il est cependant possible d'obtenir le spectre d'exciton par un calcul variationnel approprié lorsque les composantes des tenseurs de masse effective $(1/m_e)$ et $(1/m_t)$ sont connues. La résolution de l'équation (22) en plus du spectre de l'exciton fournirait l'évidence de l'existence d'une structure fine des niveaux excitons. Des expériences ont montré qu'à basses températures on peut relever certaines dégénérescences. La séparation des niveaux peut être provoquée par interaction des moments magnétiques ou par des termes supérieurs dans l'approximation de la masse effective. Les termes d'ordre supérieur tendent vers des minima dégénérés, mixtes, si ceux-ci étaient présents, et ce fait permet de séparer les dégénérescences de la bande d'exciton.

L'approximation de masse effective est limitée par les hypothèses même qui sont à son origine et n'est applicable avec succès que dans le cas des semi-conducteurs covalents, isolants, de constante diélectrique élevée. Par contre, on pourrait penser que dans le cas de cristaux ioniques où l'on observe des transitions optiques correspondant à des énergies de l'ordre de 0,2 eV, l'approximation des orbitales atomiques serait le traitement le plus approprié. Dans le cas où l'approximation de la masse effective est applicable, des corrections d'ordre supérieur peuvent être efficaces dans la séparation de certaines dégénérescences résiduelles. Si, par exemple, les surfaces d'énergie sont ellipsoïdales, les corrections d'ordre supérieur vont assembler les états d'exciton formés des différents ellipsoïdes. Dans cette voie, le travail de Dresselhaus aboutit à des calculs approchés ne donnant que l'ordre de grandeur pour des dégénérescences telles que celles observées dans la structure de la bande de valence de Si et de Ge. Dans le cas où l'on a à faire à une bande de valence dégénérée et une bande de conduction non dégénérée avec faible masse, les termes non-diagonaux peuvent être traités comme de petites perturbations. Des estimations d'ordre de grandeur ont été faites [8] à partir de la structure des bandes de Si et de Ge [10], pour des niveaux exciton les plus bas correspondant à différents minima de la bande exciton.

D'après la règle de sélection pour les transitions optiques, seules sont possibles, les transitions pour lesquelles l'état d'exciton correspond à $\mathbf{K} = 0$. Ceci tient au fait que dans la bande de valence (à l'état initial) la somme des vecteurs d'onde tend vers zéro. La contribution du moment du photon absorbé est négligeable de sorte que l'état final doit être à $\mathbf{K} \simeq 0$. Des transitions indirectes à des états exciton peuvent avoir lieu par absorption d'un photon et simultanément émission d'un phonon. Toutefois la fréquence du photon n'est pas uniquement distribuée dans les valeurs possibles des états finaux de l'exciton. C'est pourquoi on peut s'attendre à avoir des raies très nettes dans le spectre d'absorption d'exciton.

Toute absorption pour un isolant qui montre des niveaux se situant au-dessous de la bande de conduction peut être le résultat soit des niveaux exciton, soit des niveaux d'impuretés qui peuvent aussi être déduits dans l'approximation de la masse effective. Jusqu'à présent on a toujours eu tendance à attribuer, aux niveaux d'excitons, les spectres d'absorption qui sont au voisinage de la limite d'absorption, sans chercher à voir s'ils ne sont pas dus à des niveaux d'impuretés. Une des caractéristiques essentielles de l'exciton est sa diffusion à travers le réseau cristallin sous forme d'une onde d'excitation. On ne pourrait identifier, à coup sûr, l'exciton qu'en mettant en évidence ce caractère de particule constituée d'une paire électron-trou ayant une constante de diffusion élevée. Des niveaux d'excitation situés dans la zone interdite et relevés après diffusion sont obtenus par un type particulier de

spectres donnés pour la première fois par Balkanski et Broser [11] que l'on peut avec plus de certitude attribuer aux excitons. Un autre moyen de distinguer entre les niveaux d'excitons et les niveaux d'impuretés consisterait à faire varier la nature et la concentration des centres d'impuretés et à regarder si cela a une influence sur les spectres d'absorption.

4. **Coefficient d'absorption pour les raies d'absorption de l'exciton.** — De nombreux travaux expérimentaux [12] ont récemment établi le fait que le spectre optique d'un certain nombre d'isolants solides donne de fines raies d'absorption situées près de la limite de la bande d'absorption. Ces séries de raies ont été systématiquement attribuées à la formation optique des excitons. Une confirmation de cette hypothèse pourrait être la concordance entre les données expérimentales et les estimations théoriques des coefficients d'absorption pour les raies de l'exciton.

Le calcul du coefficient d'absorption peut être mené suivant les deux développements différents de la théorie de l'exciton exposés précédemment : d'une part le traitement de Frenkel-Peierls [1, 2] qui consiste à considérer l'excitation électronique comme une superposition d'excitations atomiques distribuées aux différentes positions dans le réseau du cristal ; d'autre part le traitement par l'approximation des masses effectives. Le coefficient d'absorption correspondant à la formulation de Frenkel-Peierls, du problème de l'exciton est donné par Seitz [3]. Il est identique à celui que l'on aurait obtenu si l'on considérait une somme d'atomes libres, en posant que la probabilité $P_j(t)$ pour qu'un des atomes passe de l'état ψ_0 à l'état ψ_j, si la densité d'énergie en fonction de la fréquence est ρ_ν, est :

$$P_j(t,\ \nu) = \frac{8\pi^3}{h^2}\,|\mathbf{M}_{oj}\,.\,\mathbf{n}|^2\,\rho_\nu\,t\,\delta\left(\frac{E_i - E_0}{h} - \nu\right) \qquad (23)$$

dans l'approximation de la fonction δ. Ici

$$\mathbf{M}_{oj} = -\int \psi_0^*\,(\Sigma\,e\mathbf{r}_i)\,\psi_j\,\mathrm{d}\tau \qquad (24)$$

est l'élément de matrice du moment dipolaire atomique et $\mathbf{n}$ est la direction de polarisation de la radiation. On peut considérer P_j comme indépendant de la direction, dans les cas où les atomes sont dans l'état S. Dans le cas où l'état fondamental est un état ${}^1S_0$, le tenseur de transition de ψ_0 à ψ_K :

$$f_{ko} = \frac{8\pi^2\,m}{he^2}\,\nu_{ko}\,\mathbf{M}_{ok}\,\mathbf{M}_{ko} \qquad (25)$$

s'annule sauf pour un état ${}^1P_1$ lorsque le schéma de couplage Russel-Saunders est valable. Si les trois sous-états dégénérés sont choisis, tels qu'ils correspondent à des fonctions propres des trois composantes du moment orbital angulaire, la somme de f_{ko} pour les trois états est :

$$\sum_{k=1}^{3} f_{ko} = \frac{8\pi^2\,m}{3h}\,\nu_{ko}\sum_{k=1}^{3}\left[\left|\left(\sum_{i=1}^{n} x_i\right)_{ko}\right|^2 + \left|\left(\sum_{i=1}^{n} y_i\right)_{ko}\right|^2 + \left|\left(\sum_{i=1}^{3} z_i\right)_{ko}\right|^2\right]\mathbf{I} \qquad (26)$$

où $\boldsymbol{I}$ est le tenseur unité. Dans ce cas la somme des 3 dérivées de la probabilité pour les transitions de l'état le plus bas jusqu'aux trois états P dégénérés, est :

$$\frac{\mathrm{d}P_{lo}}{\mathrm{d}t} = \frac{e^2\,\pi}{mc}\,\frac{f_{lo}}{\nu_{lo}}\,\rho_\nu\,\delta(\nu_{lo} - \nu) \qquad (27)$$

où ν_{lo} est la fréquence et f_{lo} est le coefficient de $\mathbf{I}$ de (26). A partir de cette équation, il est possible de calculer le coefficient d'absorption. La perte d'énergie par unité de volume à l'endroit, où la densité d'énergie est ρ_ν, est :

$$\frac{\mathrm{d}W}{\mathrm{d}t} = \sum n_0\,h\,\nu_{l0}\,\frac{\mathrm{d}P_{l0}}{\mathrm{d}t} = \frac{n_0\,e^2\,\pi}{m}\,\rho\nu_0 \sum f_{lo}\,\delta(\nu_{lo} - \nu) \qquad (28)$$

où n_0 est le nombre d'atomes par unité de volume. La conductivité est :

$$\sigma = \frac{n_0\,e^2}{4m}\sum_l f_{lo}\,\delta(\nu_{lo} - \nu). \qquad (29)$$

Et par conséquent le coefficient d'absorption dans l'approximation de la fonction δ est :

$$\eta(\nu) = \frac{n_0\,e^2\,\pi}{mc}\sum f_{lo}\,\delta(\nu_{lo} - \nu) \qquad (30)$$

qui montre que les raies d'absorption doivent être infiniment étroites.

Afin d'appliquer ces notions aux systèmes d'atomes excités que serait le cristal sous l'action des irradiations, nous devons considérer que la fonction d'onde de l'état fondamental est $1/\sqrt{N}!$ fois un déterminant formé avec des fonctions à un électron, normalisées, du type atomique $\psi[\mathbf{r} - \mathbf{r}(n)]$. Les états excités normalisés ont la forme :

$$\psi_{k,i} = \frac{1}{\sqrt{N}}\sum_l e^{2\pi i\mathbf{k}.\mathbf{r}(n)}\,\psi_{n,i} \qquad (31)$$

où $\psi_{n,i}$ est la fonction d'onde déduite de ψ_0 en remplaçant $\psi[\mathbf{r} - \mathbf{r}(n)]$ par la fonction atomique excitée $\psi_i(\mathbf{r} - \mathbf{r}(n))$. De la règle de sélection pour les transitions optiques de l'état fondamental à l'état excité ψ_k déterminé par l'intégrale :

$$\int \Psi_0\,\mathrm{grad}\,\Psi_{k,i}\,\mathrm{d}\tau = \frac{1}{\sqrt{N}}\int\left(\psi\,\mathrm{grad}\,\psi_i\,\mathrm{d}\tau\right)\delta_{k,0}. \qquad (32)$$

on peut conclure que seules les transitions permises prennent place entre les bandes d'excitation correspondant aux états atomiques entre lesquels les transitions sont permises. La présence du facteur $\delta_{k,0}$ implique que les états excités dans l'ensemble du cristal doivent avoir le même nombre d'ondes que l'état normal dans le sens de la zone réduite, ce qui est une généralisation du principe de conservation du moment.

La conductivité associée à ces transitions est :

$$\sigma(\nu) = \frac{e^2\,h}{24\pi^2\,\nu m^2\,V}\sum_{,i}\left|N\int \Psi_{k,i}\,\mathrm{grad}\,\Psi_0\,\mathrm{d}\tau\right|^2 \delta(\nu_{0k,i} - \nu) \qquad (33)$$

et lorsqu'on utilise l'équation (32), ceci devient :

$$\sigma(\nu) = \frac{n_0\,e^2\,h}{24\pi^2\,\nu m^2}\sum_i\left|\int \psi\,\mathrm{grad}\,\psi_i\,\mathrm{d}\tau\right|^2 \delta(\nu_i - \nu). \qquad (34)$$

Comme le coefficient d'absorption est $\eta = 4\pi\sigma/c$, en utilisant (34) on obtient :

$$\eta(\nu) = \frac{n_0\, e^2\, h}{6\pi\nu m^2\, c} \sum_i \left| \int \psi \text{ grad } \psi_i \, d\tau \right|^2 \delta(\nu_i - \nu) \qquad (36)$$

où $\nu_i = (E_i - E_0)h^{-1}$ avec E_i et E_0 représentant respectivement les énergies non perturbées de $\Psi_{n,i}$ et Ψ_0

On peut conclure de ces résultats que les coefficients optiques de l'exciton, considérés dans l'approximation Frenkel-Peierls, c'est-à-dire comme un système décrit au moyen d'ondes d'excitation sont les mêmes que ceux d'un systèmes composé d'atomes libres. Le spectre d'absorption est formé de raies discrètes non plus parce que les niveaux d'énergie ne peuvent pas s'élargir en bandes, mais parce que le vecteur d'onde de l'exciton doit être égal à zéro.

Slater et Shockley [4] ont calculé les coefficients d'absorption pour des excitons faiblement liés dans un réseau à une dimension et montrent que les coefficients d'absorption sont réduits par rapport à ceux que l'on obtient pour un système d'atomes libres.

Un calcul du coefficient d'absorption pour les raies d'absorption de l'exciton dans l'approximation de la masse effective a été donné récemment par Dresselhaus [13]. Il montre que le coefficient d'absorption pour la formation d'excitons dans l'approximation de Wannier est réduit dans le rapport de $(a_0/a_\beta)^3$ en comparaison de ceux obtenus pour un ensemble d'atomes libres. Dans ce facteur, a_0 est la constante du réseau et a_β la mesure du rayon de l'exciton.

Un exciton de vecteur d'onde **K** est formé de paquets d'ondes dans l'espace vectoriel d'onde des états de l'électron et du trou dont les vecteurs d'ondes sont tels que l'on a :

$$\mathbf{k}_e + \mathbf{k}_t = \mathbf{K}. \qquad (36)$$

Par conséquent pour la formation optique d'excitons à $\mathbf{K} = 0$, on a la règle de sélection

$$\mathbf{k}_e + \mathbf{k}_t = 0. \qquad (37)$$

Cette règle de sélection correspond à une transition électronique verticale puisque le trou avec un vecteur d'onde $\mathbf{k}_t$ correspond à un état d'électron manquant en $-\mathbf{k}_t$. On doit s'attendre à ce que la probabilité de transition pour la formation optique des excitons à $\mathbf{K} = 0$, soit proportionnelle à la probabilité de transition entre les bandes à vecteur d'onde **k**, déterminée par le fait de mélange des états d'électrons et de trous de vecteur d'onde **k** contenus dans un paquet d'onde exciton. La probabilité de transition interbande pour un exciton hydrogénoïde (un exciton formé d'un trou et d'un électron à surfaces d'énergie sphériques) est donnée par :

$$P = \frac{4\pi^2\, e^2}{\hbar^2\, c\, \varepsilon} I(\omega_{kn})\ |(\mathbf{r})_{kn}|^2 \qquad (38)$$

où $I(\omega_{kn})$ est l'intensité du champ électromagnétique à la fréquence angulaire :

$$\omega_{kn} = (E_k - E_n)\,\hbar^{-1}$$

et $|\mathbf{r}|_{kn}$ est l'élément de matrice du rayon vecteur entre les états d'exciton k et n.

La probabilité de transition (c'est-à-dire transition pour lesquelles l'électron ou le trou changent de bande) de l'état $\psi_{omn}^{K,s}$ à l'état $\psi_{om'n'}^{(K',s')}$ (où m et n indiquent les bandes d'électrons et de trous, **K** le vecteur d'onde d'exciton ; et s est le nombre quantique utilisé pour désigner l'état à l'intérieur du « centre de masse » de l'exciton) est donnée par :

$$P_{m'n,mn}^{K',s')(K,s)} \sim \frac{4\pi^2\, e^2\, I(P_{m'm})}{\varepsilon m^2\, \hbar^2\, P_{m'm}{}^2\, c}\, x \left| \int d\mathbf{k}_l\, d\mathbf{k}_t\, \psi_{om'n}^{(K',s')} M_{m'm}{}^{\alpha}(k_e)\, \psi_{omn}^{(K,s)} \right|^2 \qquad (39)$$

où M^α est l'élément de matrice de la composante du moment le long du vecteur de potentiel et

$$P_{m'm} = [E_{m'}(0) - E_m(0)]\hbar^{-1}$$

Une estimation approximative de l'équation (39) peut être obtenue pour une transition de la bande de valence vers un état d'exciton hydrogénoïde simple.

Pour la bande de valence :

$$\psi_{omn}^{(0,0)}(k_e.\ k_t) = \delta(k_e + k_t)\, \delta_{mn} \qquad (40)$$

et pour un état $1s$

$$\psi_{om'n}^{(\mathbf{k},s)} = \frac{1}{(2\pi)^2}$$

$$\int d\mathbf{r}_e\, d\mathbf{r}_t\, e^{-ik_e.r_e}.e^{-ik_t.r} \times e^{1/2 iK.(r_e+r_t)} \times \theta_{1s}(r_s - r_t)$$

$$= \delta(k_e + k_t - K)\ \Phi_{m'n}^{1s}\left(\frac{k_e - k_t}{2}\right) \qquad (41)$$

où Φ_{1s} est la fonction d'onde d'un tel état atomique $1s$:

$$\Phi_{m'n}^{1s}(K) = -\frac{2\alpha_\beta^{3/2}}{(2\pi)^2} \frac{1 + Ka_\beta}{(1 + K^2 a_\beta^2)} \qquad (42)$$

et a_β est le rayon de l'orbite $1s$. La probabilité de transition (39) est alors donnée approximativement par :

$$P_{mn,nn}^{(00)(00)} \approx \frac{N\, 4\pi^2\, e^2\, I(P_{mn})}{\varepsilon\, m^2\, \hbar^2\, P_{mn}^2\, c} \left(\frac{a_0}{a_\beta}\right)^3 |M_{mn}(0)|^2 \qquad (43)$$

où a_0 est la constante du réseau et $N = a_0^{-3}$ est le nombre d'atomes par unité de volume.

Pour un exciton fortement lié, ayant un rayon du même ordre de grandeur que la constante du réseau, le coefficient d'absorption est le même que celui d'une collection d'atomes libres. Par conséquent, lorsque la liaison est telle que l'approximation des orbitales atomiques donne la solution du problème, le calcul de la probabilité de transition par l'approximation de la masse effective aboutit à la valeur limite correcte.

On devrait s'attendre théoriquement à ce que le coefficient d'absorption des excitons (liés avec 0,01 eV environ) soit approximativement cinq fois plus faible que le coefficient d'absorption pour un assemblage d'atomes libres. Une fonction d'onde d'exciton étendue dans l'espace implique un exciton nettement défini dans l'espace du vecteur d'onde, par conséquent l'excitation de quelques fonctions de Bloch seulement seront effectives dans la formation des excitons.

La création d'excitons en états excités a une faible probabilité de transition en raison de la grande dimension du paquet d'ondes associées à un tel état d'exciton. Pour un exciton hydrogénoïde la probabilité de transition diminue comme $n^{-3/2}$ (n étant le nombre quantique principal de l'exciton). On a, en plus, une règle

de sélection d'après laquelle, seuls les états $I = 0$ peuvent être excités par absorption de photon. Les états de spin possibles pour l'exciton hydrogénoïde sont $S = 0, 1$; par conséquent, seuls les états d'orbitales $\mathbf{L} = 0, 1$ peuvent être observés par des transitions optiques.

5. **Excitons dans un réseau ionique.** — D'après les calculs exposés précédemment, on devrait s'attendre à obtenir comme résultat de l'absorption, au voisinage de la limite d'absorption, des spectres semblables à ceux des atomes d'hydrogène avec une série de raies fines. Dans un réseau réel les raies observées expérimentalement sont élargies et correspondent à des bandes plus ou moins étroites. Cet élargissement des raies spectrales est expliqué par l'influence des vibrations des ions dans le réseau cristallin.

Dans l'étude des interactions entre l'exciton et le réseau ionique, on peut admettre que les rayons des orbites de l'électron et du trou sont suffisamment grands pour que l'on puisse considérer leur interaction comme une interaction entre deux charges ponctuelles de signe opposés dans un milieu continu. Pekar et Dikman [13] ont utilisé dans la discussion de ce problème la méthode variationnelle.

Ces auteurs supposent qu'en fonction des valeurs de $k = \mu_t/\mu_e$ et $n^2 c$ (où c est une constante de la théorie du polaron et n l'indice de réfraction du cristal) on peut définir deux types d'excitons. Les uns, mobiles qui ne polarisent pas le réseau. Les autres, fixes, appelés excitons polarisants qui sont supposés capables de polariser le réseau, donc d'avoir des interactions fortes avec le réseau ionique.

Dans le cas où le rayon effectif de l'électron ou du trou, est inférieur à la constante du réseau, l'emploi de la méthode macroscopique n'est pas justifié. Dans ce cas, pour évaluer la polarisation du réseau, il est nécessaire de faire des calculs détaillés sur sa structure microscopique. Ceci est particulièrement valable pour les excitons dans le cas des halogénures alcalins. Les excitons polarisants sont en outre supposés capables de se déplacer dans le cristal accompagnés par la polarisation inerte locale qu'ils créent. Un tel mouvement est analogue à celui du polaron, d'où la possibilité de calculer la masse effective de l'exciton comme dans la théorie du polaron par la formule :

$$M = \frac{c}{4\pi\omega^2}\int\left(\frac{\partial D}{\partial x}\right)^2 \mathrm{d}\tau' \qquad (44)$$

(ω est la fréquence propre et D, le vecteur d'induction du champ).

Dans le cas des halogénures alcalins la masse effective de l'exciton est évaluée à $M \approx 10^6\, m_e$.

Si l'on suppose, d'autre part, que la masse effective est déterminée principalement par l'inertie des ions et non par la transition électronique, l'étude du mouvement des ions montre que la force généralisée $Q_{\alpha x}(t)$ évolue avec le temps, suivant la loi :

$$Q_{\alpha x}(t) = e^{-i x v t}\, Q^0_{\alpha \mathbf{x}} \qquad (47)$$

où v est la vitesse de déplacement de l'exciton, $Q_{\alpha \mathbf{x}}$ serait obtenu si l'on suppose l'exciton au repos ; $\alpha = 1, 2 \ldots 6$: nombre de branches de la vibration propre et $\mathbf{x}$ le vecteur d'onde. Dikman [15] donne dans ce cas, pour la détermination de la masse effective, la formule suivante :

$$M = \frac{N}{3}\sum_{\alpha \mathbf{x}} Q^*_{\alpha \mathbf{x}}\, q_{\alpha \mathbf{x}} \frac{x^2}{\omega^2_{\alpha \mathbf{x}}}. \qquad (46)$$

En utilisant cette formule on trouve pour la masse effective des excitons, dans KCl $1{,}0.10^4\, m_e$ et dans NaCl $9{,}9.10^4\, m_e$.

Ces valeurs bien qu'inférieures à celles signalées précédemment sont probablement encore trop élevées. Il serait souhaitable d'étudier de plus près la mobilité des excitons et surtout de rechercher une possibilité de détermination expérimentale de sa masse effective. La théorie est probablement encore à un stade préliminaire où les estimations ne peuvent être qu'approchées et le facteur aléatoire est encore trop grand. Il est souhaitable d'essayer de résoudre le problème par des calculs plus poussés en employant simultanément les deux méthodes d'approche exposées précédemment.

La polarisation créée par la paire électron-trou fait aussi l'objet des travaux de Haken [16] et Mayer [17]. En supposant l'existence des excitons lents et en les comparant aux polarons, Mayer appelle un excitaron, l'exciton dont l'électron et le trou seraient respectivement accompagnés par des cortèges de phonons. Lorsque le couplage entre l'électron et le trou est très fort, c'est-à-dire lorsqu'ils sont proches l'une de l'autre et que leur liaison est forte de telle sorte qu'ils gravitent avec une grande vitesse l'un autour de l'autre, l'interaction avec les phonons est faible et on est ramené au cas de l'exciton.

De la discussion qui précède, on remarque que les lignes générales de la théorie de l'exciton sont déjà posées et qu'il y a même quelques tentatives de précision et de recherches d'application des nouvelles méthodes [18]. Pour que cette théorie puisse progresser et se perfectionner, il lui faudrait maintenant l'appui de l'expérience. Il ne semble plus douteux que l'absorption pour un certain nombre de semi-conducteurs donne lieu à des raies constituant un spectre d'excitation. Bien que ce spectre puisse être attribué à des niveaux d'impuretés, il y a de plus en plus de raisons pour croire qu'il est dû au réseau fondamental. D'après des expériences récentes [19] où l'on a pu mettre en évidence que le transport d'énergie dans un cristal de semi-conducteur se fait par l'intermédiaire de particules neutres, l'existence réelle de l'exciton semble définitivement démontrée. Une méthode de détermination des paramètres de diffusion des excitons est donnée et l'on trouve des hypothèses assez plausibles quant au mécanisme de leur dissociation ou recombinaison. Mais nous ne savons à peu près rien sur leur masse effective au point de vue expérimental, d'autant plus que pour des semi-conducteurs tels que CdS et ZnS, même les masses effectives des électrons et des trous libres sont inconnues. Ceci rend impossible un calcul exact de spectre énergétique de l'exciton au voisinage de la bande de conduction et à plus forte raison de sa masse effective. Malgré ces difficultés un certain nombre de calculs qualitatifs peuvent être entrepris. On pourrait notamment essayer de raccorder les méthodes des orbitales atomiques et de masses effectives en appliquant chacune de ces méthodes dans le domaine où elles sont respectivement le mieux justifiées. On obtiendrait ainsi un spectre d'énergie au voisinage de

la limite des bandes par la méthode de la masse effective et de niveau énergétique discret à l'intérieur de la zone interdite par la méthode des orbitales. Le raccordement des résultats de ces deux méthodes donnerait le spectre de l'exciton le mieux justifiable dans le cas des cristaux à liaison mixte.

II. Expériences.

1. **Introduction.** — Depuis quelques années on voit apparaître un nombre croissant de travaux expérimentaux se référant aux excitons. Dans la plupart des cas, il s'agit de constater l'existence d'états excités stationnaires, qui représentent les caractéristiques d'une distribution hydrogénoïde des niveaux. Les différents auteurs supposent bien que cette excitation doit pouvoir se propager à travers le cristal [20] mais ce n'est que tout récemment que les caractéristiques de diffusion de l'exciton [21] ont été expérimentalement déterminées.

Les semi-conducteurs, qui ont une bande de valence occupée et une bande de conduction vide, sont généralement transparents pour des fréquences jusqu'à la limite d'absorption qui correspond à un passage de l'électron du haut de la bande de valence au bas de la bande de conduction. Si l'état énergétique le plus élevé dans la bande occupée a le même vecteur d'onde **k** que l'état énergétique le plus bas de la bande vide, la fréquence à laquelle intervient le saut d'électrons d'une bande à l'autre correspond à la largeur de la bande interdite. Il peut arriver que ces états finaux aient des vecteurs d'onde différents, dans un tel cas, la plus basse fréquence absorbée serait supérieure à celle correspondante à la bande interdite. Il est possible en outre, d'avoir une faible absorption due à des états de surface ou autres interactions qui font que la limite de l'absorption n'est pas très nettement définie et on observe une queue d'absorption du côté des basses fréquences.

L'hypothèse d'un électron et d'un trou se déplaçant indépendamment l'un de l'autre est moins valable dans le cas des semi-conducteurs que dans celui des métaux. En effet, l'électron et le trou étant porteurs de charges opposées exercent des actions mutuelles même à des distances considérables. On doit s'attendre, par conséquent, non seulement à des états dans lesquels l'électron dans la bande de conduction et le trou dans la bande de valence se déplacent indépendamment, mais aussi à des états dans lesquels ils seront liés et tournent l'un autour de l'autre en se propageant comme un ensemble.

Il peut arriver que la paire électron-trou soit localisée sur un atome ou groupe d'atomes, dans ce cas leur description en termes de la théorie des bandes n'est pas très adéquate et il est peut être préférable de traiter de tels cas en commençant par considérer des atomes indépendants plutôt que de parler d'électrons et trous évoluant dans un champ périodique. La désignation propre de tels états serait des niveaux discrets excités, localisés et il est évident que l'on ne devrait pas les confondre avec les excitons. La situation est la même que dans le cas des états électroniques simples dans l'approximation des liaisons fortes. Ces états ont un vecteur d'onde bien déterminé et leur énergie est une fonction de ce vecteur d'onde de telle sorte que l'on a une bande étroite à la place de chaque niveau d'excitation atomique. Si une telle transition atomique a un moment dipolaire non nul associé avec elle, la largeur de ses bandes diminue pour de grandes distances de la même façon que l'interaction entre deux dipôles, c'est-à-dire comme l'inverse du cube de la distance entre les atomes.

Seulement lorsqu'un état énergétique résultant d'une telle excitation se déplace dans le réseau cristallin, on est en droit de l'appeler une onde d'excitation ou un « exciton ». Il y a donc deux groupes de faits expérimentaux par lesquels il serait possible de caractériser l'exciton : d'une part, un spectre d'absorption contenant au voisinage du seuil d'absorption une série de raies (ou plutôt de bandes fines) discrètes, et d'autre part d'identification d'un transport d'énergie par l'intermédiaire d'une particule neutre. L'attribution à l'exciton d'un spectre d'absorption, en se basant seulement sur le fait qu'il soit hydrogénoïde, pourrait être discutée, car il est toujours possible d'obtenir une distribution de niveaux discrets d'énergie donnés par des centres d'impuretés. Par contre la mise en évidence simultanément, d'un centre de niveaux discrets et d'un transport d'une particule neutre diffusante dans le semi-conducteur démontrerait expérimentalement l'existence de l'exciton.

Dans l'exposé des résultats expérimentaux se rapportant à l'exciton nous allons d'abord décrire les spectres d'excitation qui peuvent lui être attribués, ensuite quelques cas où des spectres d'émission discrets ont été observés et enfin des expériences qui démontrent le transport d'énergie à l'aide de particules neutres et par là même l'existence et le rôle de l'exciton dans les propriétés photoélectriques de la matière.

2. **Différents cas où la structure fine des spectres est attribuée aux excitons.** — *a*) SPECTRES D'ABSORPTION. — L'absorption propre ou fondamentale d'un cristal correspond à un large domaine dans le spectre continu où le coefficient d'absorption atteint généralement des valeurs élevées, de l'ordre de 10^5 — 10^6 cm^{-1}. Cette absorption continue finit brusquement sur le côté des grandes longueurs d'onde par un seuil d'absorption. La longueur d'onde pour laquelle cette limite intervient correspond à la largeur de la bande interdite et est caractéristique de la nature du cristal donné. L'effet photoélectrique interne est lié à l'absorption fondamentale.

Si l'on examine les courbes d'absorption, au lieu d'un angle net à la limite d'absorption on observe dans certains cas une région transitoire. L'exemple d'une telle transition progressive dans le CdS [21] est donné par la figure 1.

L'observation d'un tel palier d'absorption dans le cas de Cu_2O, est à l'origine des travaux de Gross [22] sur la structure du spectre au voisinage de la limite d'absorption optique. Avec la diminution de la température, ce palier avant la limite d'absorption se déplace vers les courtes longueurs d'onde. Des observations analogues ont été faites aussi par Hayashi et Katuski [23]. Pour des températures inférieures à $T = 77{,}3$ °K on voit apparaître une série de raies fines à la place du palier, tandis que la limite d'absoption se déplace vers les courtes longueurs d'onde. La

fréquence ν_n à laquelle apparaissent les raies, est donnée par :

$$\nu_n = A - (B/n^2) = \nu_\infty - (B/n^2) = 17\,460 - (785/n^2)\ (\text{cm}^{-1}) \quad (47)$$

$$n = 1, 2, 3 \ldots$$

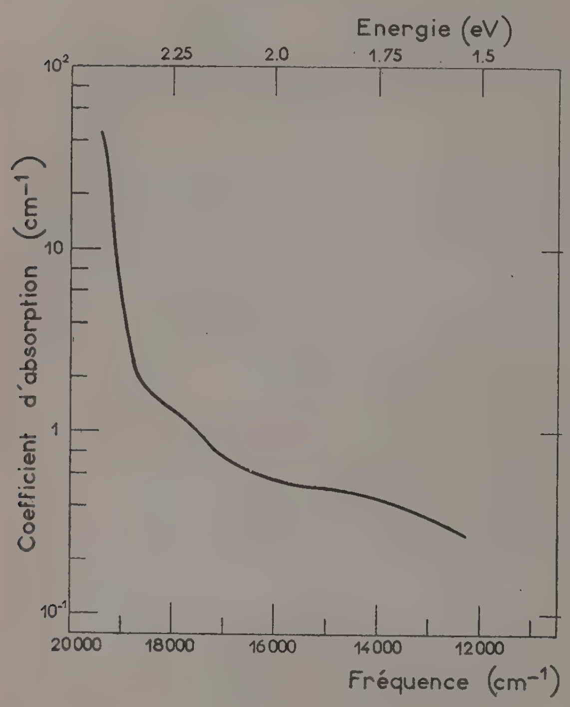


Fig. 1.

Six raies correspondant à n nombres quantiques de 1 à 6 ont été observées dans le cas de Cu_2O. La constante A ou ν_∞ est la limite à laquelle a lieu la photodissociation en deux porteurs de charges libres de la particule qui est responsable de la série des raies dans le spectre du Cu_2O.

De telles séries de raies convergentes à la limite d'absorption ont été observées pour un certain nombre de cristaux [24]. Dans bien des cas le spectre d'absorption obtenu est proche d'un spectre hydrogénoïde. La série des raies pour l'absorption hydrogénoïde est donnée par :

$$\nu_n = \nu_\infty - R'/n^2 \quad (48)$$

où la constante R' est déterminée par la relation :

$$R' = R\,\mu/n_0^4\,m \quad (49)$$

R est la constante de Rydberg, n_0 l'indice de réfraction, m la masse de l'électron dans le vide et μ la masse effective réduite :

$$1/\mu = (1/\mu_e) + (1/\mu_t). \quad (50)$$

La masse effective de l'exciton se trouve ainsi déterminée par la mesure spectrale. Si l'on connaît la masse effective de l'électron μ_e on peut en déduire celle du trou μ_t et réciproquement.

Pour un temps de pose suffisamment long Gross [25] a observé des minima d'absorption du côté de la zone continue. Des expériences sur des couches de Cu_2O d'une épaisseur de 20 μ ont montré l'existence d'une nouvelle série de raies située du côté du continuum du spectre. Les fréquences des raies de la deuxième série sont données par :

$$\nu = \nu_\infty - (B/n^2) = 18\,507 - (1\,246/n^2)\ (\text{cm}^{-1})$$
$$n = 1, 2, 3, \ldots \quad (51)$$

A la température d'évaporation de He sous pression réduite $T = 1{,}3$ °K certains des niveaux du spectre de l'exciton ont une structure fine [12]. L'étude de la structure du spectre peut être poussée plus avant en considérant l'action des champs électriques et magnétiques sur les raies spectrales. En effet, par l'application d'un champ électrique on observe [26] des changements importants dans les spectres observés pour le Cu_2O à basses températures. Pour les faibles champs l'action observée est relative, seulement aux termes supérieurs, ayant des nombres quantiques élevés. Avec l'augmentation du champ l'action devient perceptible sur tous les termes de la série. Pour les termes $n = 5{,}4$ et 3 de la série, on observe l'apparition, dans le champ électrique des composantes de chaque raies et l'augmentation de l'écart entre eux à mesure que le champ augmente. L'effet du champ sur le spectre de l'exciton s'exprime en définitive par l'apparition de nouvelles raies. L'existence de ces niveaux fait ressortir la difficulté d'accorder le schéma énergétique de l'exciton avec celui de l'hydrogène. Lorsqu'on atteint des champs importants, des lignes du spectre perdent de leur intensité pour finir par disparaître. En premier, disparaît le niveau $n = 5$ puis $n = 4$ et enfin $n = 3$. Les termes de la série et leurs composantes, sont remplacés par le continu du spectre. Cette disparition des niveaux sous l'influence du champ électrique est interprétée par une rupture, dissociation, de l'exciton comme l'avait prévu Seitz [27].

Des études analogues sur la distribution des niveaux au voisinage de la limite d'absorption, ont été effectuées dans le CdS [28], pour lequel une série analogue a été observée.

b) Effet photoélectrique interne. — Dans la discussion de la relation entre spectre d'absorption et distribution spectrale de l'effet photoélectrique interne, Gross [29] et ses collaborateurs montrent une structure fine du spectre du photocourant et une dépendance de celui-ci de l'orientation des axes cristallographiques par rapport à la direction de propagation et de polarisation de la lumière incidente. La comparaison des spectres de conductivité avec les spectres d'absorption montre que les fréquences maxima étroites du photocourant coïncident très exactement avec ceux des bandes d'absorption. Si l'on attribue l'apparition des bandes discrètes à la création des excitons il s'ensuit que le mécanisme de l'établissement du photocourant dans le CdS inclut la génération optique des excitons comme une première étape.

Un travail ultérieur de Laskarev et Fedorus [30] sur la cinétique de la photoconductivité dans les cristaux de CdS conduit à la conclusion que les excitons jouent un rôle important dans les effets photoélectriques internes. Ces auteurs admettent qu'une

concentration considérable d'excitons est produite par l'absorption de la lumière. Ces excitons en diffusant dans le cristal sont détruits sur les défauts du réseau et donnent un électron capté qui par la suite est excité dans la bande de conduction. Le mécanisme est analogue à celui proposé par Apker et Taft [31] pour rendre compte des effets photoélectriques dans les halogénures alcalins.

c) Émission photoélectrique. — L'absorption de la lumière ayant comme résultat la formation d'excitons dans le cristal, est aussi mise en évidence indirectement dans les recherches concernant l'émission photoélectrique des halogénures alcalins.

L'étude de la production des centres colorés est habituellement faite en mesurant l'absorption optique dont les centres donnent lieu. Seitz [32] a étudié en détail le mécanisme par lequel, l'irradiation par des rayonnements de grande énergie produit des centres F à partir de groupes de lacunes. Le mécanisme prévoit la formation d'excitons par l'irradiation ultraviolette dont les électrons peuvent être piégés par des cites I vacants dans le réseau et donner lieu à la formation de centres F. Le rendement quantique des centres F dans le début du processus est pratiquement égal à l'unité. D'où l'on peut conclure que l'interaction entre excitons et lacunes est particulièrement forte dans ce cas.

Une discussion d'ensemble des travaux expérimentaux d'Apker et Taft [33] sur l'existence et le comportement de l'exciton dans les halogénures alcalins fait ressortir les points essentiels concernant l'interaction des excitons avec les impuretés. La conclusion est que les excitons formés dans le domaine d'énergie 4 eV $< h\nu <$ 7 eV dans le cas de KI, diffusent vers les centres F pour les ioniser. Par ce mécanisme on atteint un rendement beaucoup plus élevé dans l'effet photoélectrique que si l'ionisation se faisait directement.

Cette émission photoélectrique induite par les excitons, bien que plus complexe que l'ionisation directe par photons, a été utilisée pour obtenir la concentration de centres F dans les halogénures alcalins. En même temps que la formation de centres F les excitons peuvent provoquer la dissociation des centres entre lacunes et électrons libres.

Pour de courtes longueurs d'onde où la lumière serait absorbée en surface sur une couche très mince, on observe une diminution de l'effet exciton, après passage par un maximum. Apker et Taft proposent deux explications possibles : soit que la concentration de centres F est plus faible à la surface que dans le volume, soit que les excitons formés près de la surface sont détruits sur celle-ci [34] avant de pouvoir ioniser les centres F.

La distribution énergétique dans l'effet photoélectrique induit par l'exciton montre que dans bien des cas une énergie d'environ 1 eV et même plus, sur un total de 4 à 6 eV, est dissipée, soit pendant la formation des excitons, soit pendant la stimulation des centres F, soit pendant le processus de migration. Il n'est pas encore bien clair où cette perte d'énergie pourrait se produire. Pendant la migration il se peut qu'il y ait des dispersions aussi bien sur le réseau que sur les centres. On doit prendre aussi en considération qu'une perte de photons est possible pendant la formation, la migration ou l'annihilation de l'exciton. Seitz a mentionné qu'il y a une perte d'énergie évidente si les transitions optiques permises ont lieu vers la partie supérieure de la bande d'exciton plutôt que vers la partie inférieure

Une étude récente faite par Sherba [35], sur l'émission photoélectrique de CdS montre l'utilité de faire appel à une interprétation analogue à celle que Apker et Taft ont suggérée pour expliquer les résultats expérimentaux. On montre que les électrons émis proviennent de la dissociation des excitons initialement formés par l'absorption de la lumière.

d) Émission radiative. — Les études de Gross et Yakobson [36] sur la luminescence « azure » de CdS montrent que pour une excitation $\lambda = 3\,663$ Å à $T = 77$ °K on obtient un spectre d'émission avec neuf raies en complète concordance avec les raies obtenues par les mêmes auteurs pour le spectre d'absorption du CdS. La conclusion de ce travail est que la luminescence « azure » de CdS est due à l'annihilation du spectre d'exciton dans le réseau de CdS.

Grillot [37] a étudié la fluorescence verte de CdS pur à des températures inférieures à 100 °K. Les résultats montrent que cette fluorescence ainsi que la luminescence à 77 °K et à 20 °K varient considérablement suivant le mode de préparation du CdS aussi bien en rendement que dans la position des maxima. Dans les cristaux formés à 700 °C, on observe à 20 °K une intense émission bleue composée de six raies fines dont les fré-quences vérifient la loi quasi hydrogénoïde :

$$\nu_n = 20\,700 - (6\,500/n^2)\ \text{cm}^{-1}$$

et correspondent aux niveaux 3 à 8 de l'exciton. A 4 °K cet auteur a observé une structure fine avec formation de plusieurs triplets, dont celui de niveau 2 est quantiquement dégénéré. On voit donc qu'en l'absence d'une concentration suffisante de centres responsables de l'émission verte, la recombinaison électron-trou ne serait possible qu'après formation préalable d'excitons.

3. **Spectre de l'exciton.** — Dans le but d'étudier le transfert d'énergie lorsqu'on se trouve en présence d'une migration ou transport d'énergie, Balkanski et Broser [19] utilisent une méthode nouvelle pour l'enregistrement du spectre d'excitation. Au lieu d'illuminer le cristal entier, on utilise une fente placée à une certaine distance des électrodes, le reste du cristal étant complètement protégé de la lumière. Par un tel dispositif on a la possibilité de mesurer le photocourant dû seulement aux particules qui ont diffusé depuis l'endroit de leur génération jusqu'à l'emplacement des électrodes. Il a été démontré que dans le processus de diffusion entrent seulement des particules neutres, des paires électrons-trous donc des excitons. Le photocourant observé par cette méthode serait donc dû aux excitons qui après diffusion sont dissociés au voisinage des électrodes.

A la température ordinaire les spectres d'excitation de CdS enregistrés de cette façon montrent un maximum de photocourant pour des longueurs d'onde supérieures à la limite d'absorption, c'est-à-dire que le maximum de photocourant est obtenu pour des énergies inférieures à la bande interdite de quelques dixièmes de eV. Dans la figure 2 un exemple de tels

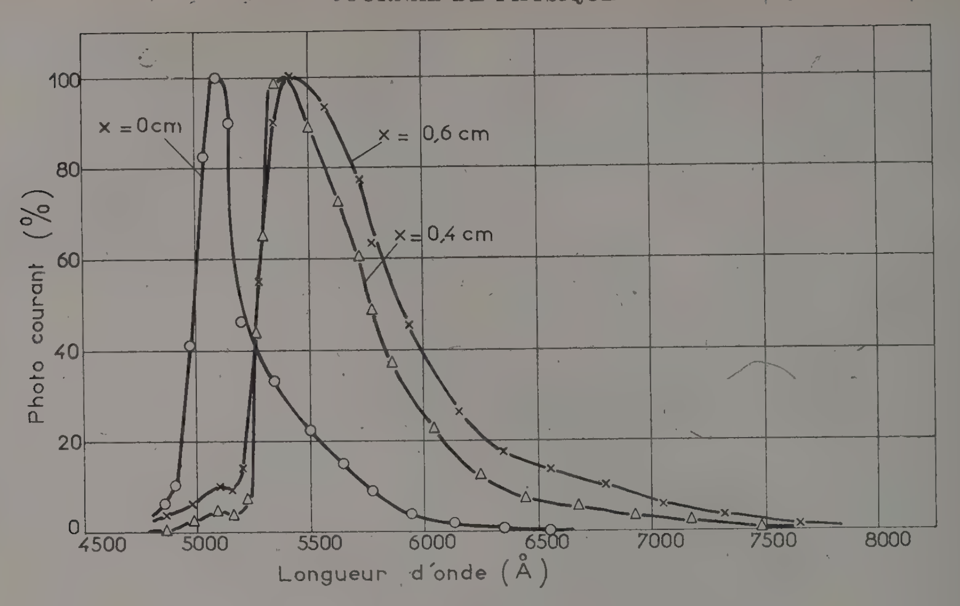


Fig. 2.

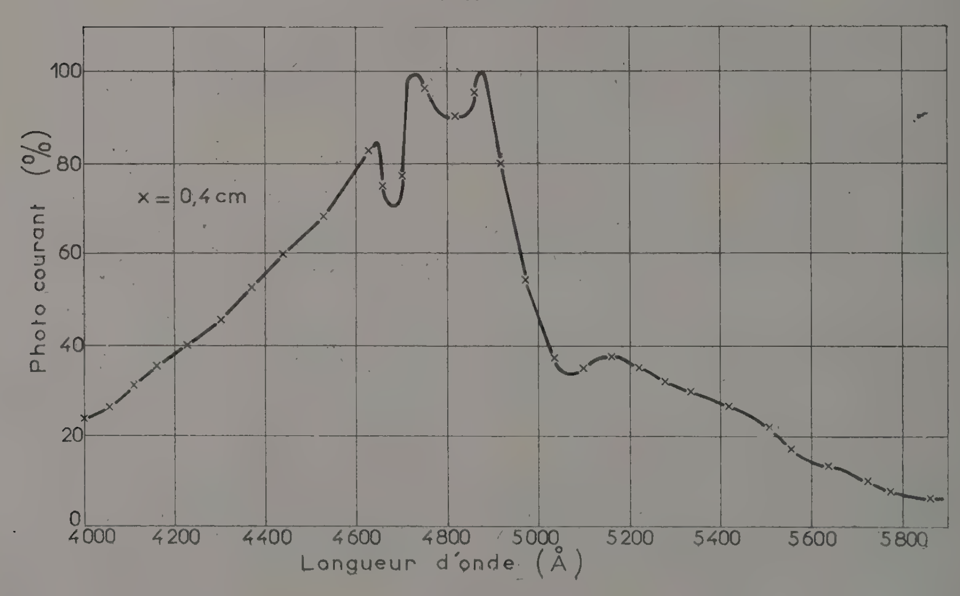


Fig. 3.

spectres est donné. Bien que la largeur de la bande semble affectée par la distance x qui sépare la position de la fente et l'emplacement des électrodes la position du maximum ne l'est pas. La figure 3 présente le spectre d'excitation à $T = 77$ °K du même cristal. On observe dans ce cas une série de raies dont les maxima sont situés à $\lambda = 5\,700$, $5\,450$, $5\,160$, $4\,800$, $4\,730$ et $4\,640$ Å.

Ces maxima peuvent être représentés par une formule de genre hydrogénoïde :

$$E_n = h\nu_n = A - B/n^2 \text{ (eV)} \tag{52}$$

où E_n est la différence d'énergie entre l'état fondamental et l'état excité n ($n = 2, 3, 4, \ldots$).

Ces résultats ont suggérés la recherche d'une relation plus générale entre les niveaux énergétiques placés dans la bande interdite et observés dans les cas de CdS et ZnS. Broser et Warminski [38] ont établi la liste de tous les niveaux observés dans les spectres d'émission, d'absorption et d'excitation et remarquent que tous les niveaux peuvent être mis dans une formule identique à l'équation (52). On trouve pour chacune des substances CdS et ZnS des séries avec deux valeurs différentes pour la constante B : pour CdS, $A = 2{,}82$ eV ; $B = 6{,}4$ et $5{,}0$ eV et pour ZnS, $A = 4{,}A$ eV, $B = 6{,}8$ st $5{,}4$ eV. Ces deux séries se caractérisent par le fait que la transition $n = 2$ corres-

pond au niveau généralement attribué à la présence de Cu comme impureté dans le système, et que la transition $n = \infty$ coïncide avec la limite du spectre d'absorption, c'est-à-dire correspond à une transition de bande à bande. Broser et Warminsky concluent de cet examen général des niveaux CdS et ZnS que, plutôt qu'aux excitons ils seraient dus à l'existence de niveaux discrets d'énergie sous forme hydrogénoïde dus aux centres d'impureté. Il est évidemment difficile avec les données expérimentales dont nous disposons actuellement de justifier complètement l'une et condamner définitivement l'autre de ces hypothèses. D'autant plus que les centres d'impureté jouent certainement un rôle important dans la dissociation des excitons et qu'ionisés ils présentent aussi la possibilité d'avoir un spectre qui serait en première approximation hydrogénoïde. L'électron d'une impureté ionisée peut se mettre sur des orbites différentes et en pourrait être éjecté dans la bande de conduction que si l'exciton lui transférait l'énergie complémentaire. Il y a suffisamment de données expérimentales actuellement pour que l'on puisse considérer comme plausible l'hypothèse que la première étape dans une excitation optique sur les photo-semi-conducteurs est la création d'un exciton qui, après diffusion, peut être capté par un centre d'impureté en l'ionisant. Un centre ionisé peut évidemment avoir un certain nombre d'états excités ionisés qui peuvent donner un spectre hydrogénoïde mais c'est seulement après un transfert d'énergie d'un deuxième exciton arrivant sur le centre que l'électron peut atteindre la bande de conduction. Dans le cas d'une irradiation directe la transition peut être due au transfert direct d'énergie lumineuse correspondant à la fréquence complémentaire, mais dans le cas d'irradiation à des distances considérables de l'emplacement des électrodes il est beaucoup plus plausible d'admettre que l'énergie complémentaire est apportée par l'intermédiaire de l'exciton étant donné que la longueur de diffusion de l'électron est de l'ordre du micron.

Parler de spectre d'exciton sous forme hydrogénoïde est évidemment une approximation assez grossière qui pourrait être justifiée, seulement dans des cas très rares ; mais elle exprime assez bien l'état actuel de la connaissance du spectre d'exciton. Quand les cas de dégénérescence seront bien mis en évidence et lorsqu'on connaîtra la structure fine du spectre exciton cette représentation s'avérera insuffisante, mais à ce moment-là la théorie sera probablement suffisamment avancée pour donner justification à l'expérience.

La notion exciton devient encore plus utile dans la compréhension de l'interaction lumière-électron dans les cas où on peut déterminer expérimentalement les constantes caractéristiques de la diffusion de cette particule neutre. De telles déterminations expérimentales [21] ont été faites jusqu'à présent, seulement sur des monocristaux de CdS et ZnS.

4. Transport d'énergie par l'intermédiaire de l'exciton. — Considérons un cristal infini dans la direction des x et uniformément illuminé au temps $t = 0$, dans le plan yz par une impulsion lumineuse. Si le cristal réel est suffisamment long dans la direction x, on peut montrer que la forme du cristal et les dimensions dans les deux autres directions n'importent plus dans la détermination des paramètres de diffusion. A l'instant de l'illumination la densité d'énergie transmise dans le cristal $\rho = \rho(x, y, z, t)$ est donnée par :

$$\rho(x, y, z, 0) = \chi(y, z)\, \delta(x) \tag{53}$$

où $\delta(x)$ est l'opérateur delta de Dirac défini par :

$$\lim_{t \to 0} = \int_{-\infty}^{+\infty} \rho(x, t)\, \mathrm{d}x = \rho_0 \tag{54}$$

$$\delta(x) \begin{cases} \to 0 \text{ pour } x \neq 0 \\ \to \infty \text{ pour } x = 0 \end{cases} \text{ et } \int_{-\infty}^{+\infty} \delta(x)\, \mathrm{d}x = 1. \tag{54}$$

La fonction $\rho(x, y, z, t)$ satisfait à l'équation aux dérivées partielles bien connue sous la dénomination d'équation différentielle de la diffusion de la chaleur :

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\rho}{\tau} = D\left(\frac{\partial^2 \rho}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \rho}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \rho}{\partial z^2}\right) \tag{55}$$

où D est la constante de diffusion et τ la durée de vie. La solution dans une approximation unidimensionnelle de cette équation est :

$$\rho_1(x, t) = \frac{1}{\sqrt{4\pi Dt}} \exp\left(-\frac{t}{\tau} - \frac{x^2}{4Dt}\right) \tag{56}$$

alors que la solution générale se présente sous la forme

$$\rho_1(x, y, z, t) = g(x, z, t) \frac{1}{\sqrt{4\pi Dt}} \exp\left(-\frac{t}{\tau} - \frac{x^2}{4Dt}\right) \tag{57}$$

où la fonction $g(y, z, t)$ est déterminée par :

$$\frac{\partial g}{\partial t} = D\left(\frac{\partial^2 g}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 g}{\partial z^2}\right)$$

$$g(y, z, 0) = \chi(y, z) \tag{58}$$

$$D \frac{\mathrm{d}g}{\mathrm{d}\nu} = sg.$$

Ayant considéré un cristal cylindrique, dans ce cas nous désignons par ν la normale à la surface cylindrique et s la vitesse d'annihilation en surface. Pour le calcul des paramètres de diffusion des particules diffusant en volume dans la direction des x la détermination de la fonction $g(y, z, t)$ n'est pas nécessaire. Il est suffisant à cet effet de remarquer que l'équation (53) donne la distribution des particules créées dans le cristal. En se donnant des valeurs arbitraires de τ et D il est possible de construire des courbes de distribution pour une distance x donnée en fonction du temps et pour un temps t donné en fonction de la distance. La comparaison entre les courbes théoriques et celles obtenues expérimentalement montre un très bon accord [19].

Lorsqu'on donne un flash très rapide à travers une fente très étroite placée à une certaine distance de l'emplacement des électrodes, on observe un maximum sur l'oscillogramme dont la position dépend de la distance à laquelle est donnée l'irradiation. L'écart entre l'origine de l'oscillogramme et son maximum mesure le temps de transport de l'énergie de l'excitation. La hauteur h de l'oscillogramme est proportionnelle à la densité de cette énergie. Dans les approximations, justifiées, sur la solution donnée par l'équation (56) on peut montrer qu'il suffit de deux mesures effectuées pour des distances x_1 et x_2 entre l'endroit où les porteurs neutres d'énergie sont créés et l'endroit où l'on observe l'effet de leur désagrégation pour calculer leurs paramètres de diffusion qui sont donnés par les formules suivantes :

La vie moyenne

$$\tau = \frac{2t_{M_1}(1 - x_2/x_1)}{\ln[\,(h_2/h_1)\sqrt{x_2/x_1}\,]}. \tag{60}$$

La constante de diffusion

$$D = \frac{x_1^2(1 - x_2/x_1)}{2t_{M_1} \ln[(h_1/h_1)\sqrt{x_2/x_1}]} \qquad (61)$$

et la longueur de diffusion $L = \sqrt{D\tau}$.

Pour un monocristal de CdS ($1{,}4 \times 0{,}5 \times 0{,}07$ cm³) les déterminations par ces formules à partir des données expérimentales de t_{M_1} pour $x_1 > x_2$, h_1 et h_2 donnent $\tau = 1{,}2 \times 10^{-5}$ sec ; $D = 5\,200$ cm²/sec et $L = 0{,}25$ cm, pour une excitation avec de la lumière monochromatique de longueur $\lambda = 5\,730$ Å correspondant à une énergie de 2,17 eV insuffisante pour donner lieu à une transition de bande à bande étant donné que pour le CdS la distance entre les deux bandes correspond à $E_G = 2{,}43$ eV. Si l'on excite une énergie suffisante pour donner lieu à une génération directe d'électrons libres on obtient [39] des valeurs qui ne sont pas caractéristiques de la diffusion des excitons.

Des déterminations analogues ont été faites pour le ZnS et l'ont trouve $\tau \sim 7.10^{-6}$ sec, $D = 4.10^4$ cm²/sec et $L \sim 0{,}52$ cm. La durée de vie est plus courte, mais la constante de diffusée plus élevée.

5. Conclusion.

Bien que les effets de l'interaction entre la lumière et les électrons dans le réseau cristallin soient connus depuis fort longtemps, l'étude du transfert d'énergie par l'intermédiaire de l'exciton qui fait partie intime de ces processus semble n'être encore qu'à ses débuts. Une théorie générale de l'absorption de la lumière par les solides a été donnée depuis 1931 et a suscité des études théoriques très intéressantes (c'est à ce propos qu'ont été créées les fonctions de Wannier), mais les tentatives sérieuses de mettre en évidence l'existence de l'exciton ne datent que de quelques années.

Il y a toute raison de croire que ces études vont se développer très rapidement et que les différentes propriétés de l'exciton vont être expérimentalement déterminées. Il est évident que la connaissance approfondie des comportements de cette onde d'excitation donnera la possibilité d'interprétation plausible de bien des phénomènes du domaine de la physique des solides restés jusqu'à présent plus ou moins bien compris.

Manuscrit reçu le 8 janvier 1958.

BIBLIOGRAPHIE

[1] Frenkel (J.), *Phys. Rev.*, 1931, **37**, 17, 1276.
[2] Peierls (R.), *Ann. Physik*, 1932, **13**, 905.
[3] Seitz (F.), *Modern Theory of Solids* (McGraw-Hill Book Co, New-York, 1940), p. 414.
[4] Slater (J. C.) et Shockley, *Phys. Rev.*, 1936, **50**, 705. Seitz (F.), *Rev. Mod. Physics*, 1954, **26**. 7.
[5] Guiochon (Mlle M. A.), Blamont (E.) et Brossel (J.), *J. Physique Rad.*, 1957, **18**, 99.
[6] Overhauser (A. W.), *Phys. Rev.*, 1956, **101**, 1702.
[7] Wannier (H. W.), *Phys. Rev.*, 1937, **52**. 191.
[8] Slater (J. C.), *Technical Report n°* 6. Solid State and Molecular Theory, Group M. I. T., Cambridge Mass., 1954.
[9] Dresselhaus (G.), *Phys. Chem. of Solids*, 1956, **1**, 14-22.
[10] Dresselhaus (G.), Kip (A.) et Kittel (C.), *Phys. Rev.*, 1955, **98**. 368.
[11] Balkanski (M.) et Broser (I.), Congrès International sur les Semi-conducteurs et les Phosphores, Garmisch-Partenkirchen, 1956.
[12] Apfel (J.) et Hadley (L.), *Phys. Rev.*, 1955, **100**, 1689. Nikitine, Perny et Sieskind, *C. R. Acad. Sc.*, 1954, **238**, 67. Gross (E.) et Jakobsen (M.), *Doklady Akad. Nauk*, U. R. S. S., 1955, **102**, 485. Nikitine (S.), *Helv. Phys. Acta.* 1955, **28**. 307. Gross (E. F.) et Kaplianski (A.), *Z. Tekh. Fiz.*, 1955, **25**, 2061. Gross (E. F.), *Nuovo Cimento*, 1956, **3**. Suppl. 4, 672.
[13] Dresselhaus (G.), *Phys. Rev.*, 1957, **106**, 76.
[14] Dikman (I. M.) et Pekar (S. I.), *Trudy Ivst. Fiz. A. N.*, U. R. S. S., 1952, **3**. 92.
[15] Dikman (I. M.), *Zh. Exp. Theor. Fiz.*, 1954, **26**, 307. *Isv. Akad. Nauk*, U. R. S. S., Ser. Fiz., 1957, **21**, 65-71.
[16] Haken (H.), *Z. fur Physik*, 1957, **147**, 323.
[17] Meyer (H. J. G.), *Physica*, 1956, **22**, 109.
[18] Krivoglaz (M. A.) et Pekar (S. I.), *Isv. Akad. Nauk* U. R. S. S., Ser. Fiz., 1957, **21**, 3-15.
[19] Balkanski (M.) et Broser (I.), *Z. Electrochemie*, 1957, **61**, 715-723.
[20] Apker (L.) et Taft (A.), *Phys. Rev.*, 1950, **79**, 964. Gross (E. F.), *J. Physique Rad.*, 1956, **17**, 815.
[21] Balkanski (M.) et Waldron (R. D.), *Technical Report* 123. Laboratory for Insulation Research M. I. T., Nov. 1957.
[22] Gross (E. F.) et Karryer (N. A.), *Doklady Akad. Nauk*, U. R. S. S., 1952, **84**, 261.
[23] Hayashi (M.) et Katsuki (P.), *J. Phys. Soc.*, Japan, 1950, **5**, 381.
[24] Nikitine (S.), Couture (L.), Sieskind (M.) et Perny (G.), *C. R. Acad. Sc.*, 1954. **238**. 1786. Nikitine (S.), Sieskind (M.) et Perny (G.), *C. R. Acad. Sc.*, 1954, **238**. 1987. Nikitine (S.), Reiss (R.) et Perny (G.), *C. R. Acad. Sc.*, 1955, **240**, 505. Nikitine (S.), *C. R. Acad. Sc.*, 1955, **240**. 1415.
[25] Gross (E. F.) et Zakarchenja (B. P.), *Doklady Akad. Nauk* U. R. S. S., 1953, **90**. 745.
[26] Gross (E. F.), Zakarchenja (B. P.) et Reinov (N. M.) *Doklady Akad. Nauk*, U. R. S. S., 1954, **97**, 57 ; 221.
[27] Seitz (F.), *Phys. Rev.*, 1949, **76**. 1376.
[28] Gross (E. F.) et Karrgier (N. A.), *Doklady Akad. Nauk*, 1952, **84**. 471. Gross (E. F.) et Jacobson (M. A.), *Zhur. Tekh. Fiz.*, 1955, **25**. 364.
[29] Gross (E. F.) et Kaplanski (A. A.) et Novikov (B. V.), *Zhur. Tekh. Fiz.*, 1956. **26**, 913.
[30] Laskarev (V. E.) et Fedorus (G. A.), *Izvest. Akad. Nauk.* U. R. S. S., Ser. Fiz., 1952, **16**. 81.
[31] Apker (L.) et Taft (E.). *Phys. Rev.*, 1950, **79**, 964 ; 1951, **81**, 698 ; 1952, **82**. 814.
[32] Seitz (F.), Imperfections in nearly perfect crystals, New-York, 1952, p. 3-37.
[33] Apker (L.) et Taft (E.), Imperfections in nearly perfect crystals, New-York. 1952, p. 246-260.
[34] Fano (U.), *Phys. Rev.*, 1940, **58**, 544.
[35] Sherba (Y. A.), *Zhur. Tekh. Fiz.*, 1956. **26**. 1129.
[36] Gross (E. F.) et Jakobson (M. A.), *Zhur. Tekh. Fiz.* 1956, **26**. 1369.
[37] Grillot (E.), Congrès International des Semiconducteurs, Garmisch-Partenkirchen. 1956.
[38] Broser (I.) et Broser-Warminsky (R.), *Z. Elektrochem.*, 1957, **61**. 209.
[39] Balkanski (M.) et Broser (P.), *J. Chim. Phys.*, 1956, **53**. 470.

LETTRES A LA RÉDACTION

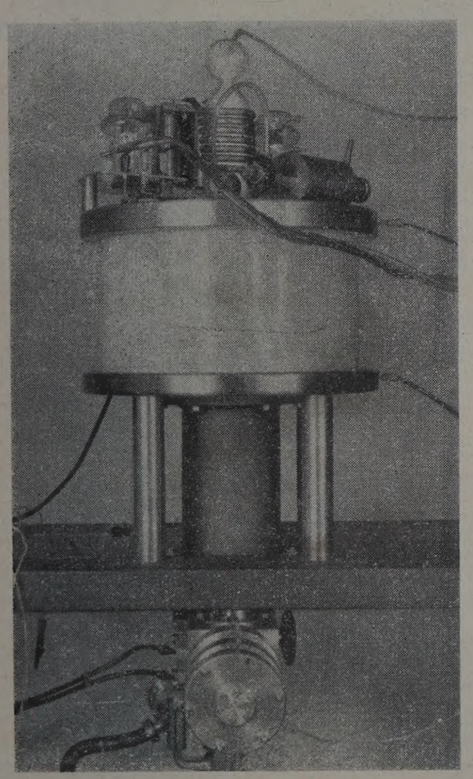
ACCÉLÉRATEUR DE DEUTÉRONS A TRÈS BASSE TENSION

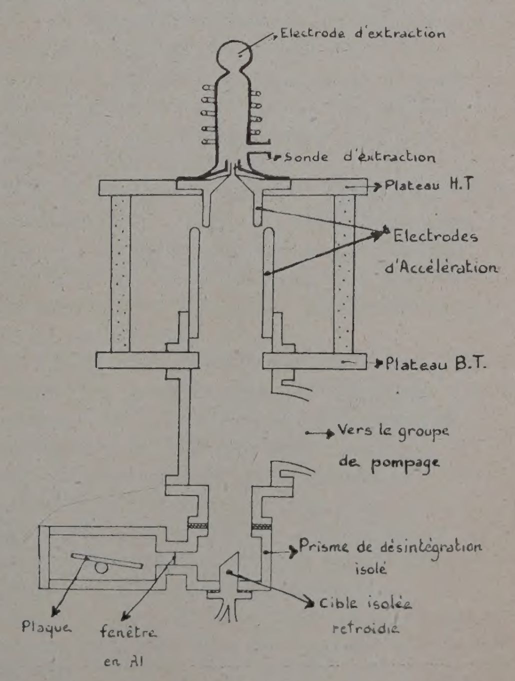
Par R. Bilwes, R. Seltz, M. Suffert, M. Liess, J. J. Nehlig et Mme D. Magnac-Valette,

Laboratoire de Physique Corpusculaire de la Faculté des Sciences de Strasbourg.

Nous avons construit un petit accélérateur de deutérons à gros débit destiné à l'accélération des deutérons pour la mesure des sections efficaces à très basse énergie (0 à 40 keV), utiles pour l'étude des réactions thermonucléaires.

L'accélérateur comporte un seul étage qui sert à la fois de focalisation et d'accélération. Pour que la tache focale ait toujours la même dimension sur la cible, il faut évidemment que la focalisation s'effectue en faisceau parallèle. Cet étage de focalisation comporte deux électrodes. L'électrode supérieure est un cylindre à bord arrondi de 5 cm de diamètre, et l'électrode inférieure, de forme identique, a un diamètre de 8 cm. Les deux électrodes arrivent à ras l'une de l'autre. Le faisceau d'ions est fourni par une source HF de grand volume à couplage magnétique et qui consomme une puissance HF de l'ordre de 200 watts. La fréquence est de 20 MHz. La tension d'accélération est fournie par un montage en doubleur sur un transformateur de 30 000 volts. Le système de pompage est constitué par une pompe à diffusion Edwards 203 et par une pompe à palettes Edwards s 50. Les pompes sont fixées sur un tube coudé, lui-même raccordé à un tube droit d'environ 30 cm de haut, fixé sur le plateau de base du tube accélérateur. La cible est placée juste au-dessous. C'est une cible en cuivre à 45°, et qui constitue la partie supérieure du cylindre de refroidissement. Le faisceau obtenu à 20 kV est de 1 mA. Il





Accélérateur de 40 kV. Photographie et schéma. (Le plan de la photographie est perpendiculaire à celui du schéma.)

croît régulièrement en intensité avec la tension d'accélération. La tension d'extraction de la source peut aller jusqu'à 6 000 volts. Pour les accélérateurs comportant un étage de focalisation, la tension d'extraction optimum varie peu avec la tension d'accélération. Ce n'est pas le cas pour notre appareil qui ne comporte pas d'étage spécial de focalisation. La tension d'extraction varie linéairement avec l'accélération.

Ce petit appareil a un fonctionnement très stable et il est très robuste. Il nous a permis jusqu'à présent, de mesurer les sections efficaces de la réaction

$$D + D = p + T,$$

à 10, 15, 20, 25, et 35 kV. La cible est constituée par le cuivre lui-même, qui adsorbe du deutérium au cours de l'expérience. Ces mesures de section efficace feront l'objet d'une prochaine publication [1].

Lettre reçue le 28 février 1958.

BIBLIOGRAPHIE

[1] Mesures de la section efficace de la réaction $D + D = p + T$ à très basse énergie, E. Lacombe, R. Bilwes, D. Magnac-Valette et P. Cuer.

ENCORE LA SUPRACONDUCTIVITÉ

par L. Brillouin,

Je viens d'obtenir le texte anglais d'un très intéressant article de N. N. Bogoljubov [*Joint Inst. for nuclear research*, *Lab. of theor. physics*, 1957, 94, 154-330-O. N. I. N.]. « Sur une nouvelle méthode dans la Théorie de la Supraconductivité. » Cet auteur refond toute la théorie suivant une méthode originale et fort ingénieuse. Il discute d'abord les termes de Fröhlich dont il donne une solution logique, qui lui permet d'obtenir l'énergie de l'état fondamental et des états avec courant permanent, dont il prouve la stabilité. Je n'ai pas vu clairement, à ce stade, comment cette stabilité dépend de la constante g de couplage électrons-phonons, et cela serait essentiel pour la suite.

Le problème de l'interaction de Coulomb entre électrons est seulement esquissé à la fin en quelques lignes. Bogoljubov trouve que cette interaction cause une diminution de la constante g. Il ne semble pas avoir vu la difficulté essentielle signalée dans la note précédente. [*J. Physique Rad.*, 1958, **19**, 112]. Comme Pines, il ne calcule que la première approximation de l'énergie, et ceci peut différer profondément de la solution rigoureuse. D'ailleurs l'interaction de Coulomb peut jouer un rôle dans l'énergie et ne pas apparaître dans le courant permanent total.

Dans les actions électrons-phonons, les électrons s'appuient sur un support extérieur (phonons). Dans les interactions de Coulomb, il n'y a aucun appui extérieur, rien qui puisse arrêter un supracourant. Donnons un exemple trivial : un parachutiste peut s'arrêter en s'accrochant aux branches d'un arbre (appui extérieur), il ne peut se maintenir en l'air en tirant sur ses cordons de souliers.

Je fais confiance à Pines et Bogoljubov pour résoudre ce paradoxe.

New-York, 21 février 1958.

Le Gérant : Maurice Blondin. — Dépôt légal : 1er trim. 1958. — Imp. Taffin-Lefort, à Lille (France).